

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-349715

出 願 人

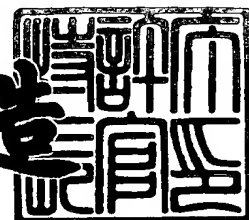
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年12月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3110141

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35360

【提出日】 平成12年11月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/038
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大橋 秀和

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 嶋田 和人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

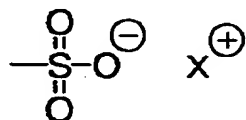
【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用原版

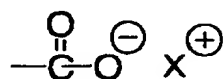
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面親水性の支持体上に、下記一般式（１）で表される官能基及び下記一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかを有する疎水性赤外線吸収剤を含有する画像形成層を有することを特徴とする平版印刷版用原版。

【化 1】



（１）



（２）

（式中、 X^+ はヨードニウムイオン、スルホニウムイオンまたはジアソニウムイオンを表す。）

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線レーザによって直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版用原版に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

印刷版の製造には、露光工程の後に、支持体表面に設けられた画像記録層を画像状に除去するための湿式による現像工程や現像処理された印刷版を水洗水で水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液、アラビアガム、澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程が必要である。

【 0 0 0 3】

一方、近年の製版および印刷業界では、現像廃液がアルカリ性であることより、環境問題が生じてきている。また、製版作業の合理化が進められており、上記のような複雑な湿式現像処理を必要とせず、露光後にそのまま印刷に使用できる

印刷版用原版が望まれている。

【 0 0 0 4 】

また、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できる様になっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用であり、8 3 0 n m 付近に発光する半導体レーザ、及び、1 0 6 4 n m に発光する Y A G レーザを用いた、レーザ製版機が上市されている。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が 7 6 0 n m 以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【 0 0 0 5 】

赤外線吸収剤を含有する赤外線レーザー感応性ポジ型平版印刷版に用いた例としては、特開平 7 - 1 8 6 5 6 2 号に開示されている酸分解性カルボン酸エステルと赤外線色素を用いた例、U S 5 6 0 5 7 8 0 号に開示されているアブレーション型ポリマーと赤外線色素を用いた例が知られている。また赤外線レーザー感応性ネガ型平版印刷版として用いた例は、特開昭 5 6 - 6 9 1 9 3 号、特開平 7 - 2 0 6 2 9 号、特開平 7 - 2 7 1 0 2 9 号に熱架橋性樹脂であるレゾール樹脂、酸発生剤、および赤外線吸収剤との組み合わせを用いた例が知られている。しかしながら、これらの平版印刷版は実用的な観点から十分な感度ではなく、さらなる高感度化が望まれていた。また、これらの平版印刷版に用いられる赤外線吸収剤の多くは、光熱変換の後、自身が分解して疎水性となる場合が多く、露光部において残膜として残ったり、印刷時の湿し水中でカス状の固相となったりして、汚れの原因となる場合があった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は赤外線レーザにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能である平版印刷版用原版を提供することにある。さらに、本発明の目的は、感度が高く、かつ汚れの生じない平版印刷版用原版を提供する

ことにある。

【0007】

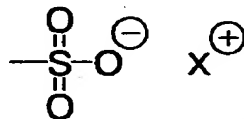
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、下記平版印刷版用原版を用いることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

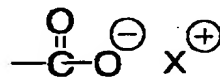
即ち本発明は、表面親水性の支持体上に、下記一般式（１）で表される官能基及び下記一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかを有する疎水性赤外線吸収剤を含有する画像形成層を有することを特徴とする平版印刷版用原版である。

【0008】

【化２】



(1)



(2)

【0009】

（式中、 X^+ はヨードニウムイオン、スルホニウムイオンまたはジアゾニウムイオンを表す。）

【0010】

上記のように、本発明の上記赤外線吸収剤を含有する画像形成層を有する平版印刷版用原版は、赤外線を放出する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、画像記録後、湿式現像処理や擦り等の特別な処理を必要とせず、しかも感度が高いものである。更に本発明の平版印刷版用原版は、その画像形成層に含まれる赤外線吸収剤が、上記一般式（１）で表される官能基及び上記一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかを有することで、活性光線の照射及び／又は加熱により親水性に変化するために、露光部において残色として残ったり、印刷時の湿し水中でカス状の固相となったりすることが無く、汚れの生じない優れた平

版印刷版を得ることができる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版用原版の画像形成層は、前記一般式（１）で表される官能基及び前記一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかを有する疎水性赤外線吸収剤（以下、単に「赤外線吸収剤」、「本発明における赤外線吸収剤」或いは「ＩＲ吸収剤」とも言う場合がある。）を含有することが特徴であり、熱により水及び水溶液のいずれかに溶けるようになる画像形成層であり、赤外線吸収剤の他、目的に応じて、他成分を含有できる。

【 0 0 1 2 】

〔赤外線吸収剤〕

本発明の平版印刷版用原版に用いられる赤外線吸収剤は、染料又は顔料であり、前記一般式（１）で表される官能基及び前記一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかを有し、活性光線の照射及び／又は加熱により親水性に変換するものである。この変化は、活性光線の照射及び／又は加熱前には水に対して溶解する等の親和性を示さない赤外線吸収剤が、活性光線の照射及び／又は加熱により、分子内の前記一般式（１）で表される官能基及び前記一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかが分解し、水に対して溶解する等の親和性を示すようになる程度の変化であることを要する。

【 0 0 1 3 】

前記一般式（１）で表される官能基及び前記一般式（２）で表される官能基中の X^+ で表されるヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアソニウムイオンは、酸発生剤として当該業者間では周知であり、活性光線の照射及び／又は加熱によって対応するカウンターアニオンの酸を形成する。従来の平版印刷版では、このようにして発生した酸を架橋反応や酸分解性官能基の分解を起こさせるための触媒として利用してきた。

【 0 0 1 4 】

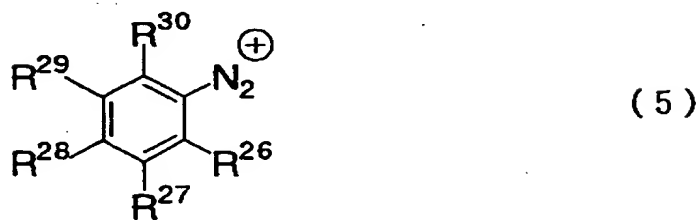
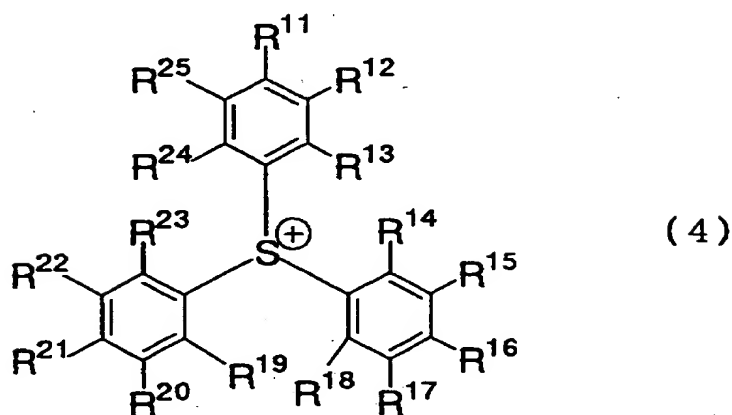
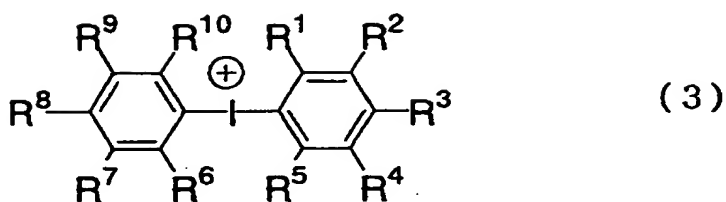
これに対し、本発明の平版印刷版用原版によれば、活性光線の照射及び／又は

加熱により、前記官能基のようなスルホン酸塩基、カルボン酸塩基がそれぞれスルホン酸、カルボン酸に変化し、元々疎水性であった赤外線吸収剤が親水性に変化する。これによって露光後の平版印刷版用原版を、水、水性液体又は印刷機上の湿し水により現像すると、加熱部の画像形成層に含まれる赤外線吸収剤は容易に除去されて、残色の無い汚れ性の良好な印刷版が形成される。

X^+ で表されるヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアゾニウムイオンは、変換前の赤外線吸収剤を疎水性にし、変換後の赤外線吸収剤を親水性にするものであれば何れの化合物も好適に用いることができるが、変換前の疎水性や経時安定性を考慮すると、以下の一般式(3)～(5)で表されるヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアゾニウムイオンが特に好ましい。

【0015】

【化 3】

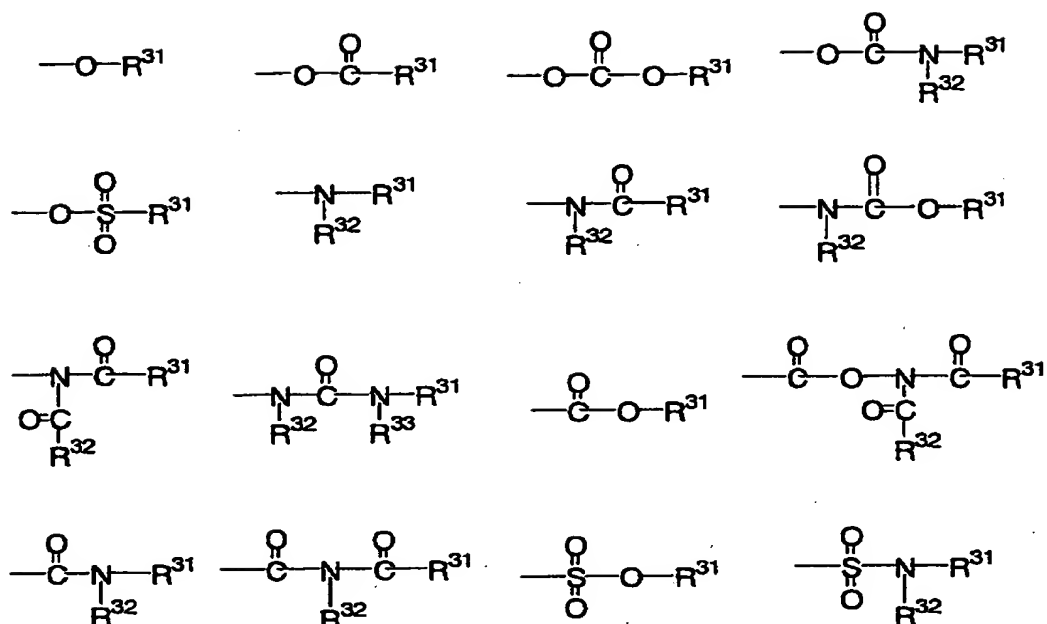


【0016】

式中、 $R^1 \sim R^{30}$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基、及び以下の一般式で表される官能基を表し、 $R^{31} \sim R^{33}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基を表し、 $R^1 \sim R^{10}$ の任意の2つで環を形成してもよく、 $R^{11} \sim R^{25}$ の任意の2つで環を形成してもよく、 $R^{26} \sim R^{30}$ の任意の2つで環を形成しても良い。

【0017】

【化 4】



【0018】

(式中、 R^{31} 、 R^{32} は各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基を表す)

$R^1 \sim R^{30}$ がアルキル基を表すとき、アルキル基としては、炭素原子数が1～20までの直鎖状、分岐状、及び環状のアルキル基を挙げることができる。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1～12までの直鎖状、炭素原子数3～12までの分岐状、並びに炭素原子数5～10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0019】

$R^1 \sim R^{30}$ が置換アルキル基を表すとき、その置換基としては、水素を除く一

価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、

【 0 0 2 0 】

アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキル

スルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスフォノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスフォノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0021】

これらの置換基におけるアルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メ

チルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 ($R^{41}CO-$) における R^{41} としては、水素、及び上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。

【0022】

これら置換基の内、更により好ましいものとしては、ハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。

【0023】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては、前述の炭素数1~20のアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除き、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1~12までの直鎖状、炭素原子数3

～12までの分岐状、及び炭素原子数5～10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0024】

$R^1 \sim R^{30}$ が、アリール基を表すとき、アリール基としては、1個～3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成し

たものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。また、アリール基には上記炭素環式アリール基の他、複素環式（ヘテロ）アリール基が含まれる。複素環式アリール基としては、ピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基等の炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0025】

$R^1 \sim R^{30}$ が、置換アリール基を表すとき、置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、及び、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。

この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-（スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイ

ルフェニル基、N，N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスフォノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0026】

$R^1 \sim R^{30}$ が、アルケニル基、置換アルケニル基 $[-C(R^{42})=C(R^{43})(R^{44})]$ 、アルキニル基、又は置換アルキニル基 $[-C \equiv C(R^{45})]$ を表すとき、 $R^{42} \sim R^{45}$ としては、一価の非金属原子団を使用することができる。

好ましい $R^{42} \sim R^{45}$ の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、及び置換アリール基を挙げるすることができる。これらの具体例としては、前述の例として示したものを挙げるすることができる。 $R^{42} \sim R^{45}$ のより好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、及び炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を挙げるすることができる。

【0027】

アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基の具体例としては、ビニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-フェニル-1-エテニル基、2-クロロ-1-エテニル基、エチニル基、プロピニル基、フェニルエチル基等を挙げるすることができる。

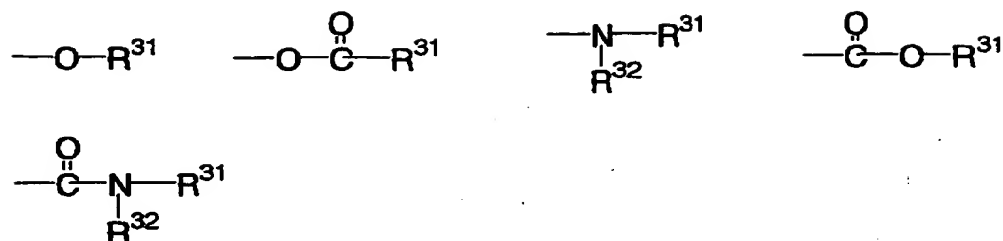
【0028】

これらのうち、経時安定性や変換前の極性変換高分子化合物の疎水性の観点から $R^1 \sim R^{30}$ として好ましい官能基は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基、シアノ基、及び以下の一般式で表され

る官能基である。

【0029】

【化5】



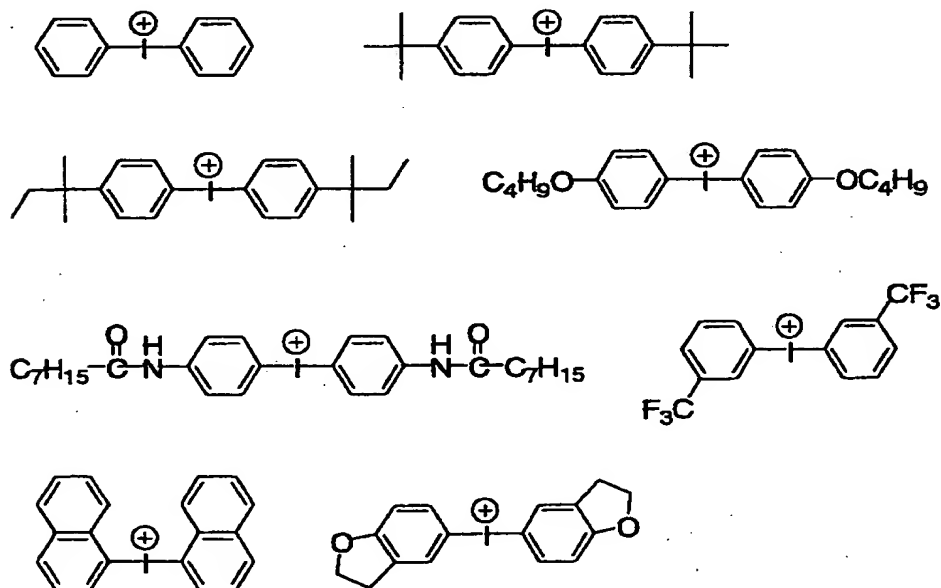
【0030】

(式中、 R^{31} 、 R^{32} は各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基を表す)

以下に、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアゾニウムイオンの具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

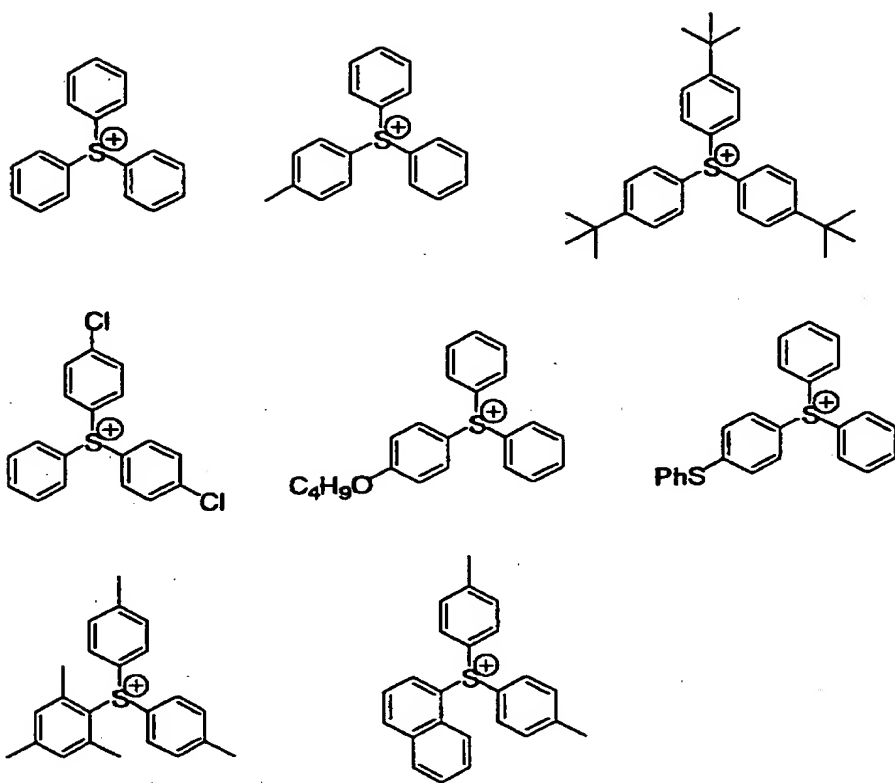
【0031】

【化6】



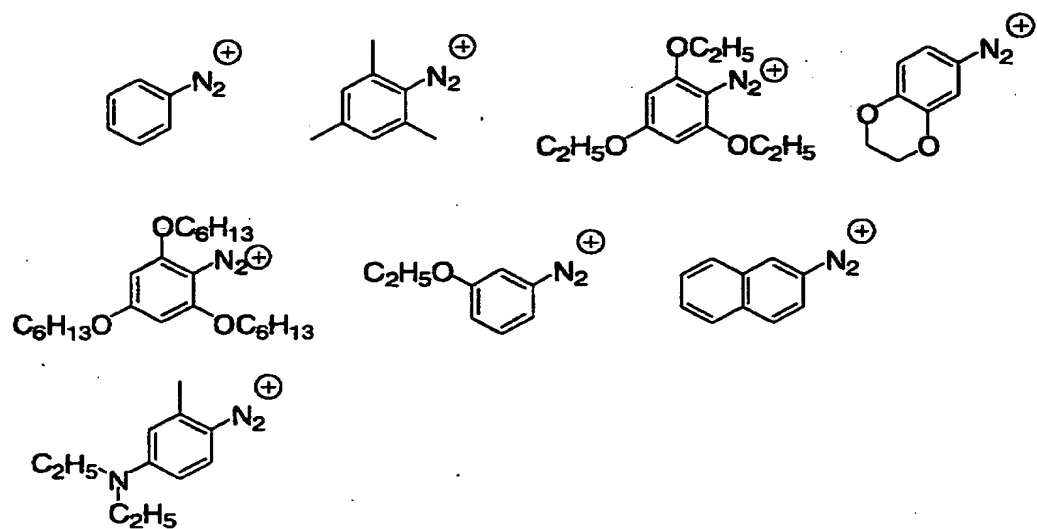
【0032】

【化 7】



【0033】

【化 8】



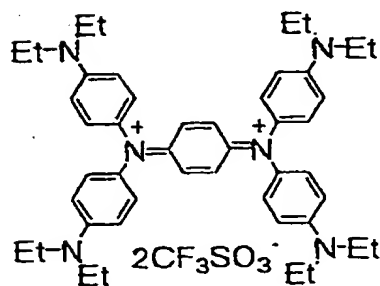
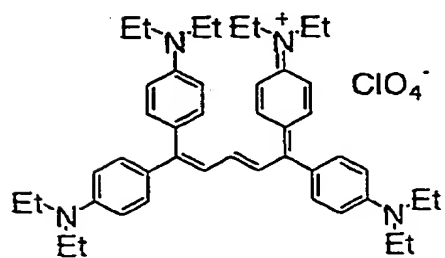
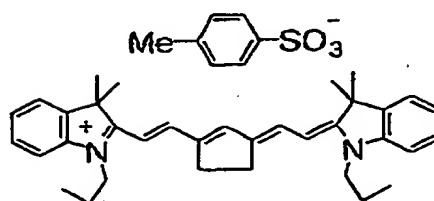
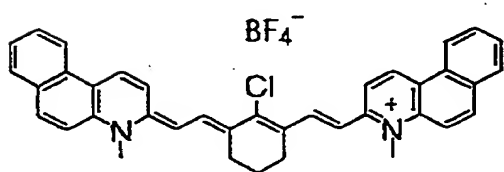
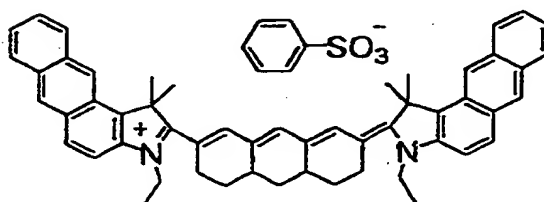
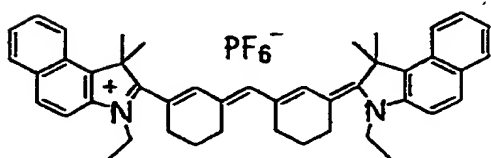
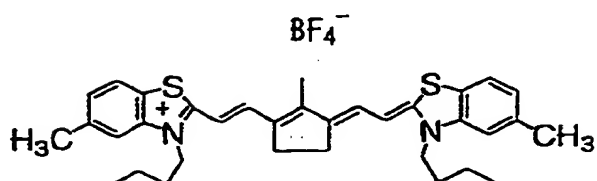
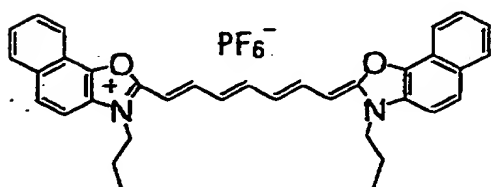
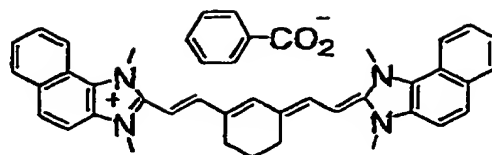
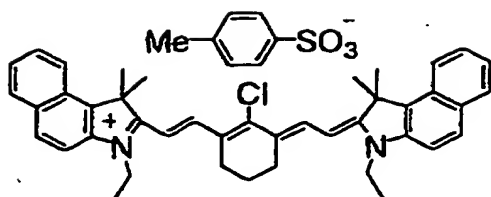
【0034】

本発明に用いられる I R 吸収剤の染料又は顔料の母核は、700～1200 nm に吸収を持つ染料又は顔料であれば何れも好適に使用することができる。そのような母核として好ましいものとしては、ポリメチン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、ジインモニウム色素、フタロシアニン化合物、トリアリールメタン色素、金属ジチオレン等が挙げられる。これらのうち更に好ましいものとしては、ポリメチン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、ジインモニウム色素、フタロシアニン化合物であり、その中でも合成適正の観点からポリメチン色素、シアニン色素、フタロシアニン化合物がもっとも好ましい。

本発明に用いられる 700～1200 nm に吸収を持つ染料又は顔料の母核の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

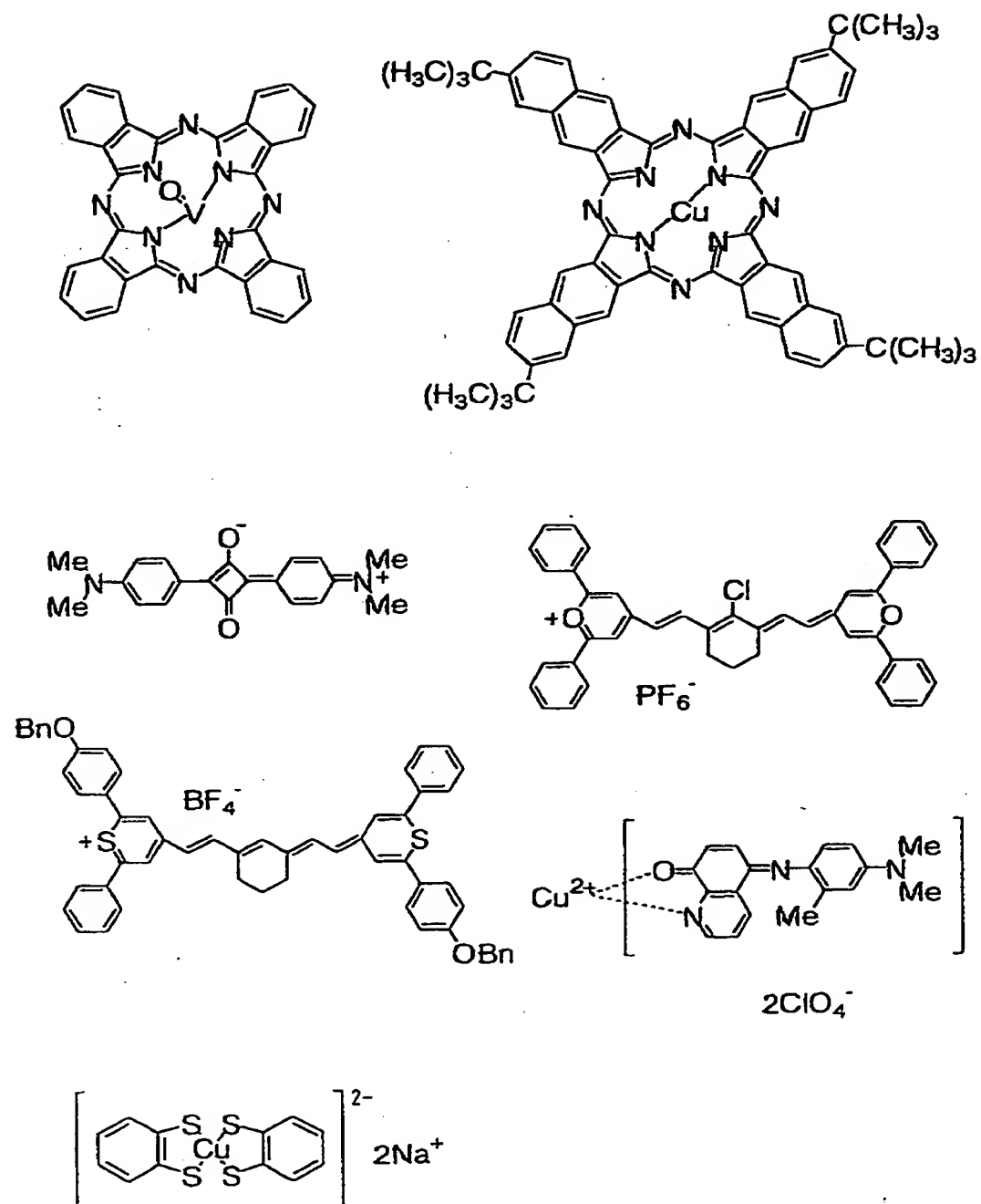
【0035】

【化 9】



【0036】

【化10】

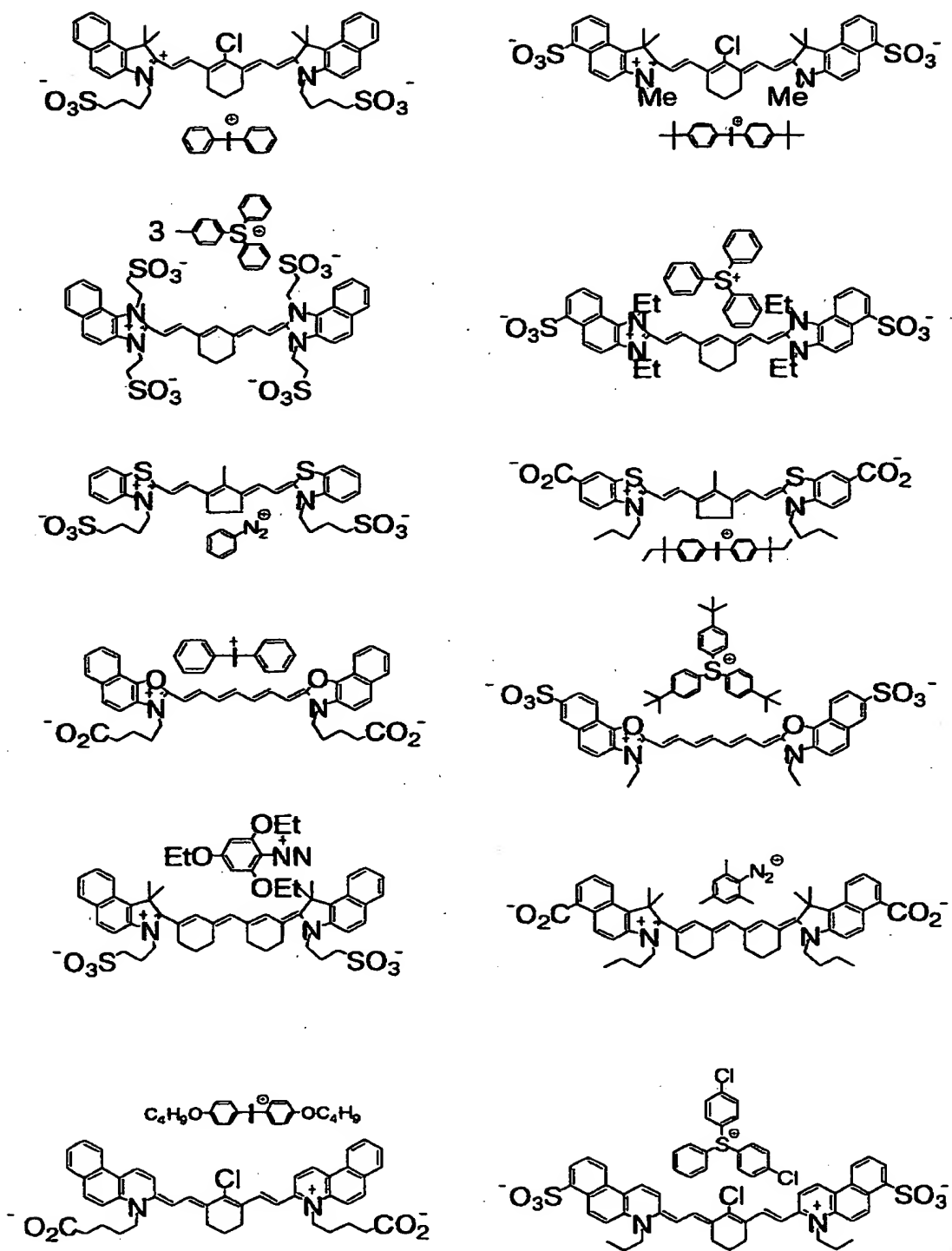


本発明に用いられるIR吸収剤は、前記のような700～1200nmに吸収を持つ染料又は顔料であって、前記一般式(1)で表される官能基及び前記一般式(2)で表される官能基の少なくともいずれかを有するものであれば何れも好

適に使用することができる。本発明に用いられる I R 吸収剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

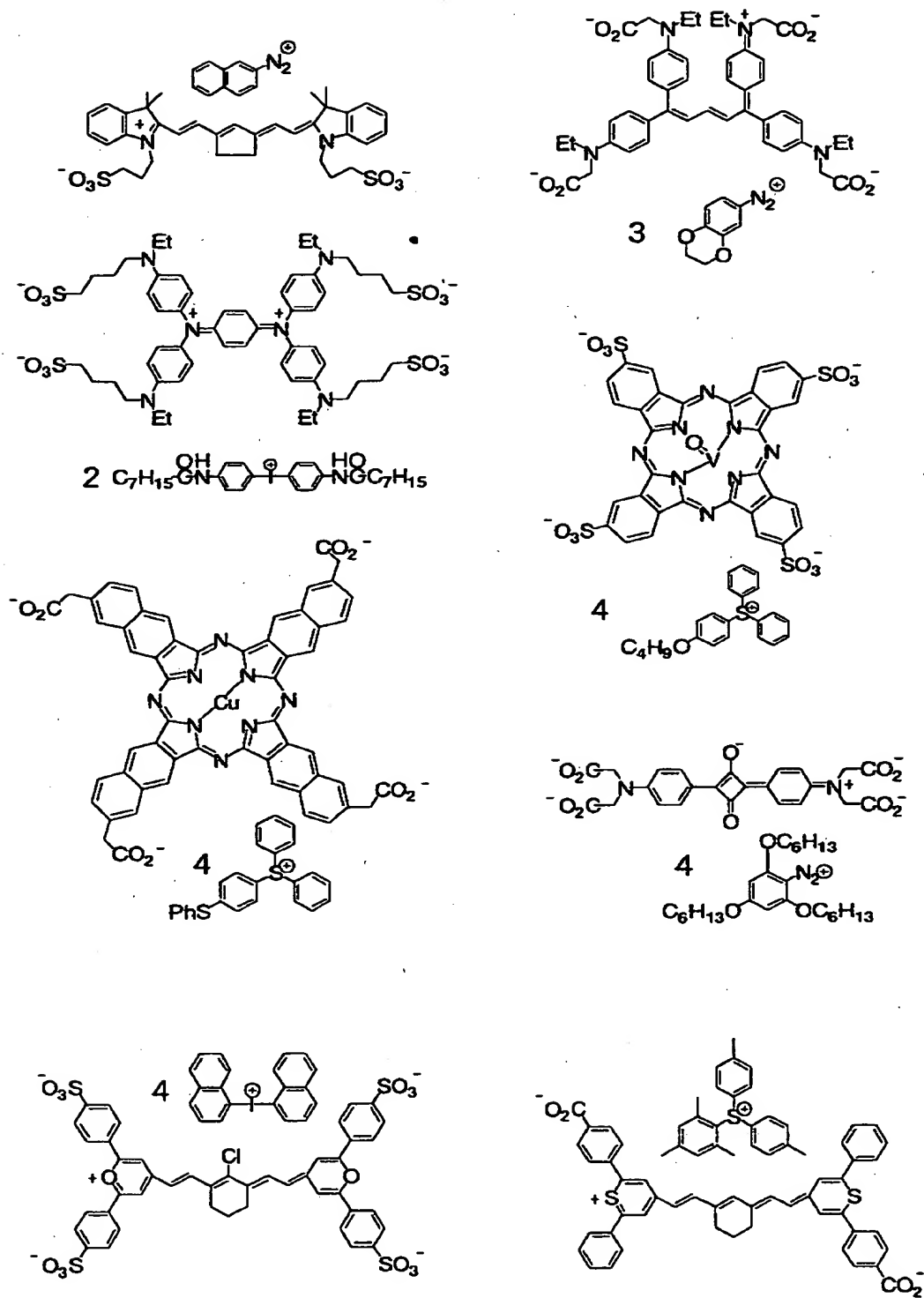
【 0 0 3 7 】

【化 1 1】



【0038】

【化12】



【0039】

また、本発明に用いられる赤外線吸収剤の具体的合成方法を以下に記載するが

、本発明はこの合成法に従って合成された赤外線吸収剤に限定されるものではない。

【0040】

(a) ジ (4-t-アミルフェニル) ヨードニウムヨージド (1) の合成

t-アミルベンゼン：60 g、ヨウ素酸カリウム：39.5 g、無水酢酸：81 g、ジクロロメタン：170 ml を混合し、これに氷冷下濃硫酸：66.8 g をゆっくりと滴下した。氷冷下2時間攪拌後、室温で10時間攪拌した。

得られた反応溶液を氷冷後、水：500 ml を加え、よく攪拌した後、水相とジクロロメタン相を分離した。得られた水相にジクロロメタン：200 ml を加えてよく攪拌した後、再度水相とジクロロメタン相を分離して、得られたジクロロメタン溶液を併せて、炭酸水素ナトリウム水溶液、水、塩化ナトリウム水溶液で順次洗浄した。こうして得られたジクロロメタン溶液を、無水硫酸マグネシウムにより十分に脱水した後、濾過して濃縮するとジ (4-t-アミルフェニル) ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を過剰量のヨウ化カリウムを含む水溶液に加えた。得られた水溶液をジクロロメタンにより抽出し、ジクロロメタン溶液を水により洗浄した後、濃縮するとジ (4-t-アミルフェニル) ヨードニウムヨージド (1)：75 g が得られた (下記構造)。

【0041】

(b) 赤外線吸収剤 (2) の合成

500 mL の三口フラスコにトリメチルベンズインドレニン (3) (下記構造)：52.32 g、1,4-ブタンサルトン：40.85 g、及びトルエン：50 ml を入れ、トルエン還流下、9時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した固体を濾過し、トルエンで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥して、化合物 (4) (下記構造)：64.8 g が得られた。

1リットルの三口フラスコに、得られた化合物 (4)：36.81 g、化合物 (5) (下記構造)：19.14 g、及びメタノール：100 ml を入れ、室温にて攪拌した。ここに無水酢酸：21.76 g を加えた後、トリエチルアミン：21.56 g を少量ずつ1時間かけて添加した。添加終了後、更に2時間攪拌を続けた後、メタノールを加えて総容量300 ml とした。このメタノール溶液を

、激しく攪拌した10リットルポリ容器中の酢酸エチル8リットルに5時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま1時間攪拌を続けた後、析出した固体を濾過した。得られた固体を減圧下乾燥して、赤外線吸収剤(2)(下記構造): 45.29gが得られた。

【0042】

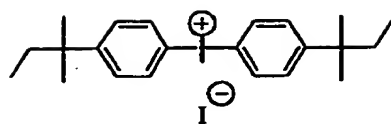
(c) 赤外線吸収剤(6)の合成

赤外線吸収剤(2): 92.87gを蒸留水: 2リットルに溶かし、赤外線吸収剤水溶液を調製した。

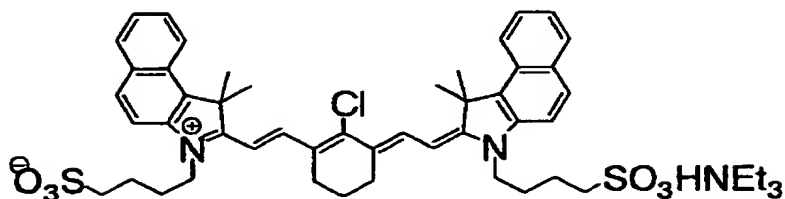
一方、ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムヨージド(1): 54.83gをメタノール: 2000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀: 24.82gを加え、室温で4時間攪拌した。この反応溶液を濾過した後、激しく攪拌した前述の赤外線吸収剤水溶液にゆっくりと注ぐと、固形物が析出した。析出した固形物を濾過し、蒸留水で洗浄後、減圧乾燥すると赤外線吸収剤(6): 99.8g(下記構造)が得られた。

【0043】

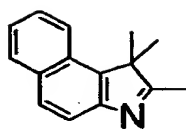
【化 13】



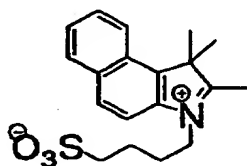
(1)



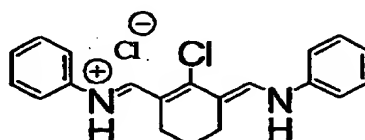
(2)



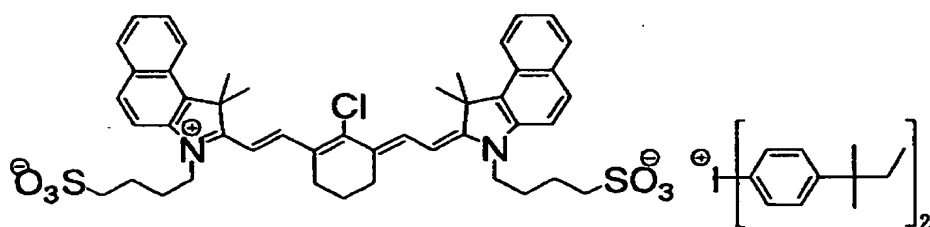
(3)



(4)



(5)



(6)

【0044】

本発明において、これらの赤外線吸収剤の含有量は、画像形成層の全固形分中、0.05～50重量％程度であり、好ましくは0.5～25重量％、特に好ましくは1～20重量％の範囲で用いられる。赤外線吸収剤の含有量が0.1重量％未満であると感度が低く残膜が生じ易くなり、また、50重量％を越えると全ての赤外線吸収剤を親水性に変えることができなくなるため、赤外線吸収剤が画像形成層に残存し易くなり、残色や汚れが生じる傾向が出てくる。

【0045】

次に、本発明の平版印刷版用原版に用いられる赤外線吸収剤以外の画像形成層成分について述べる。

〔高分子化合物〕

本発明に用いられる高分子化合物は、画像形成層が熱により水及び水溶液の少なくともいずれかに溶けるようになることを妨げない限り、何れの高分子化合物も使用することができるが、本発明に用いられる高分子化合物として特に好ましいものは、熱により親水性に変化する疎水性高分子化合物（以下、ポジ型極性変換高分子化合物と呼ぶ場合がある）、及びアルカリ水溶液可溶性樹脂である。

【 0 0 4 6 】

〔ポジ型極性変換高分子化合物〕

本発明に用いられるポジ型極性変換高分子化合物とは、前述した通り、熱により親水性に変化する疎水性高分子化合物である。そのような高分子化合物としては、側鎖に熱により親水性に変化する疎水性官能基を有する疎水性高分子化合物が挙げられる。この変化は、レーザー露光後の光熱変換により熱が加えられた場合に、常温では水に対して溶解するあるいは膨潤する等の親和性を示さない高分子化合物が、熱によって側鎖の極性変換官能基の一部もしくは全部が変化して水に対して溶解するあるいは膨潤する等の親和性を示すようになる程度の変化であることを要する。

【 0 0 4 7 】

疎水性高分子化合物側鎖の疎水性官能基が、熱により親水性に変化する過程としては、元々疎水性の側鎖官能基が熱により反応して親水性に変化する過程と、元々疎水性の側鎖官能基が熱により分解して疎水性官能基を失うことで親水性に変化する二つの過程が考えられる。

前者の熱により反応して親水性に変化する過程としては、疎水性官能基がポリマー内部の他の官能基と熱により反応して親水性に変化する過程と、疎水性官能基がポリマー外部の他の化合物と熱により反応して親水性に変化する過程とが考えられ、これらを二種組み合わせ合わせた過程により親水性に変化しても良い。

上述した過程のうち、反応性の観点から、元々疎水性の側鎖官能基が熱により分解して疎水性官能基を失うことで親水性に変化する過程が好ましい。

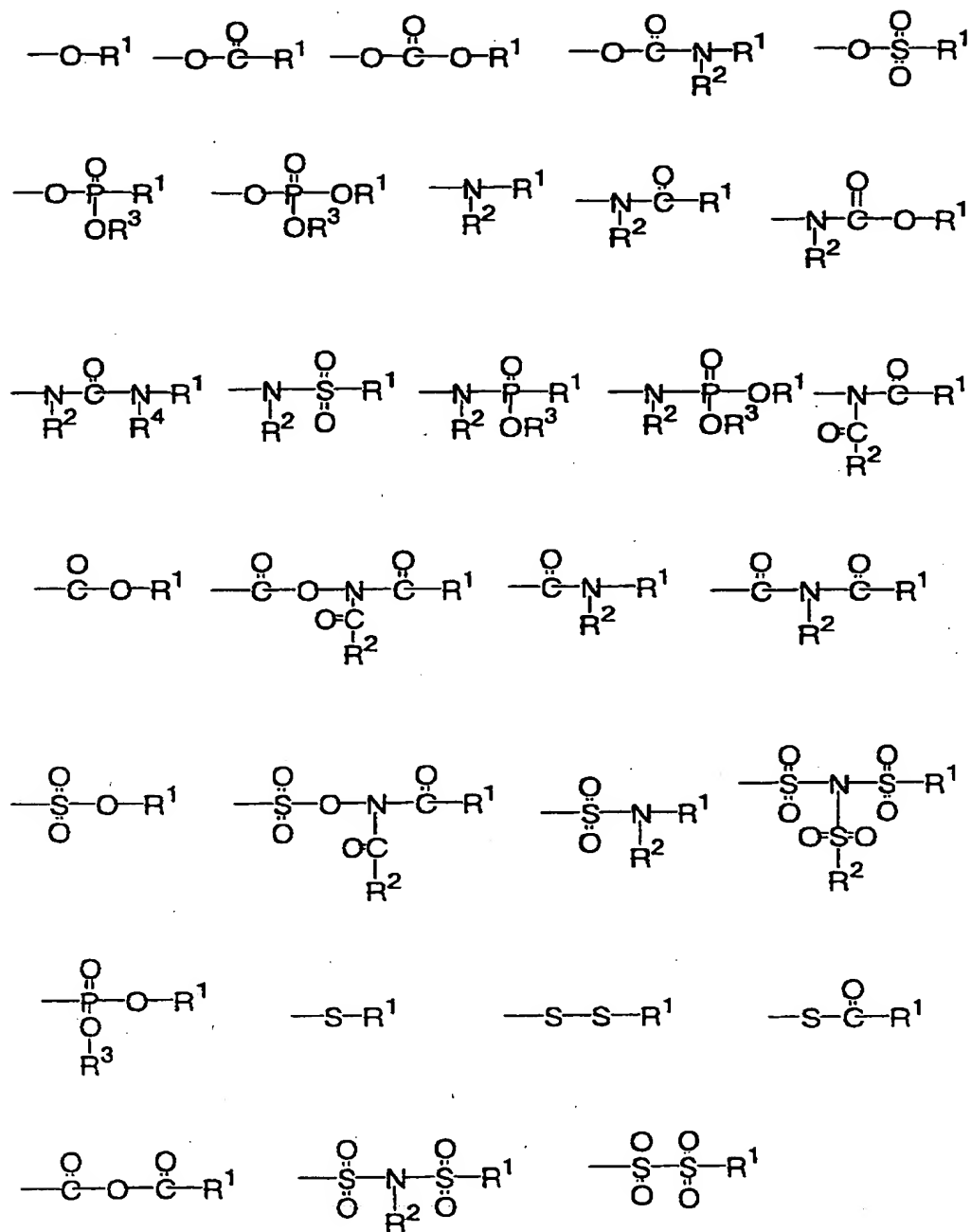
【 0 0 4 8 】

また、本発明においては、極性変換高分子化合物の側鎖の極性変換官能基が総て親水性に変化することがより好ましいが、極性変換高分子化合物が、水に対して溶解する或いは膨潤する等の親和性を示すようになる程度に起これば、特に制限はなく、その総てが親水性に変化しなくても良い。

本発明における疎水性官能基の一部の具体例としては、以下のような官能基が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

【化14】



【0050】

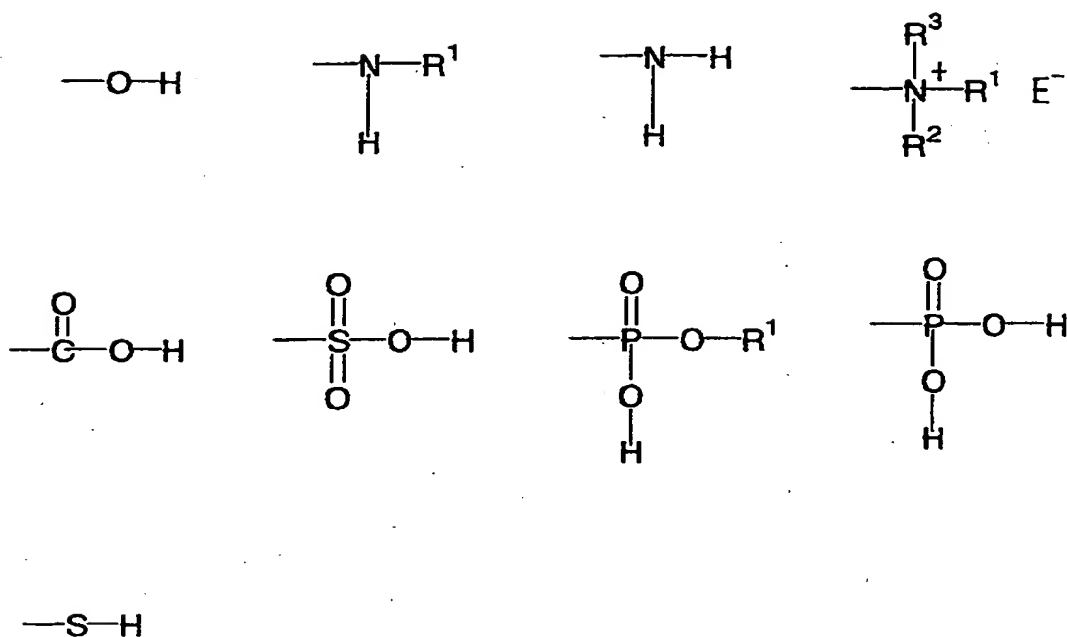
(式中、 R^1 、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 R^2 、 R^4 は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、及び R^1 と R^4 で環を形成しても良い)

【0051】

また、本発明における親水性官能基の具体例としては、以下のような官能基が挙げられる。

【0052】

【化15】



【0053】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、任意の2つで環を形成しても良い。 E^- は対アニオンを表す。)

【0054】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がアルキル基を表すとき、アルキル基としては、炭素原子数が1～20までの直鎖状、分岐状、及び環状のアルキル基を挙げることができる。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノ

ルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1～12までの直鎖状、炭素原子数3～12までの分岐状、並びに炭素原子数5～10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0055】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換アルキル基を表すとき、その置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、 N -アルキルアミノ基、 N ， N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N ， N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 N -アルキルカルバモイルオキシ基、 N -アリールカルバモイルオキシ基、 N ， N -ジアルキルカルバモイルオキシ基、 N ， N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' ， N' -ジアルキルウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' ， N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、 N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' ， N' -ジアルキル- N -アルキルウレイド基、 N' ， N' -ジアルキル- N -アリールウレイド基、 N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アリール- N -アリールウレイド基、 N' ， N' -ジアリール- N -アルキルウレイド基、 N' ， N' -ジアリール- N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、

【0056】

アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基 ($-PO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基 ($-PO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスフォノ基 ($-PO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスフォノ基 ($-PO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスフォノ基 ($-PO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基 ($-PO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0057】

これらの置換基におけるアルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙

げられ、アリアル基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 ($R^{41}CO-$) における R^{41} としては、水素、及び上記のアルキル基、アリアル基を挙げることができる。

【0058】

これら置換基の内、更により好ましいものとしては、ハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリアルホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオ

キシ基、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。

【0059】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては、前述の炭素数1～20のアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除き、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1～12までの直鎖状、炭素原子数3～12までの分岐状、及び炭素原子数5～10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチ

ル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0060】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が、アリール基を表すとき、アリール基としては、1個～3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。また、アリール基には上記炭素環式アリール基の他、複素環式（ヘテロ）アリール基が含まれる。複素環式アリール基としては、ピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基等の炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0061】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が、置換アリール基を表すとき、置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、及び、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。

この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリル

オキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0062】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が、アルケニル基、置換アルケニル基 $[-C(R^{42})=C(R^{43})(R^{44})]$ 、アルキニル基、又は置換アルキニル基 $[-C\equiv C(R^{45})]$ を表すとき、 $R^{42}\sim R^{45}$ としては、一価の非金属原子団を使用することができる。

好ましい $R^{42}\sim R^{45}$ の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、及び置換アリール基を挙げることができる。これらの具体例としては、前述の例として示したものを挙げることができる。 $R^{42}\sim R^{45}$ のより好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、及び炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を挙げることができる。

【0063】

アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基の具体例としては、ビニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-フェニル-1-エテニル基、2-ク

ロロ-1-エチニル基、エチニル基、プロピニル基、フェニルエチル基等を挙げることができる。

上記のうち、 R^1 、 R^3 として好ましいものは、アルキル基、置換基アルキル基、アリール基、及び置換アリール基であり、 R^2 、 R^4 として好ましいものは、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基である。

【0064】

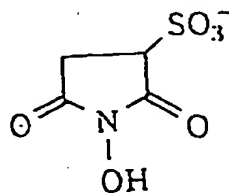
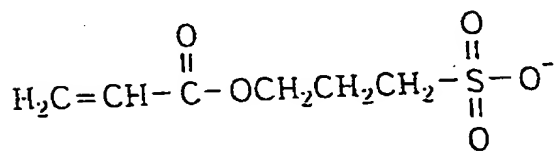
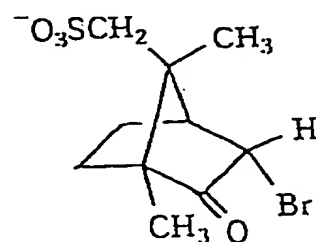
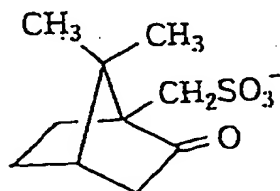
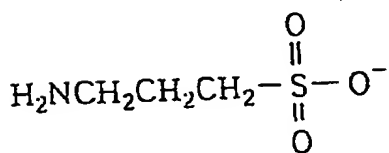
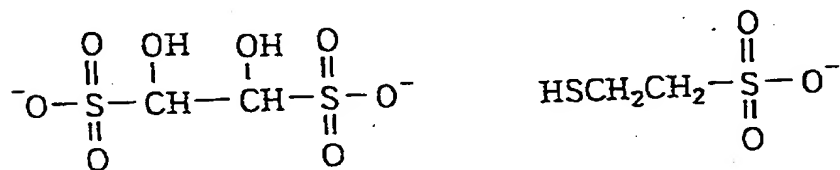
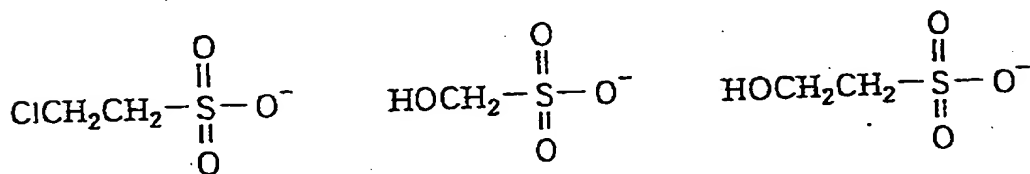
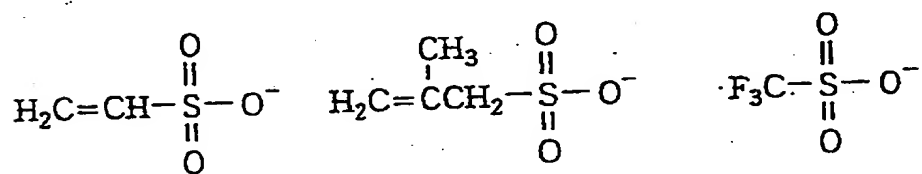
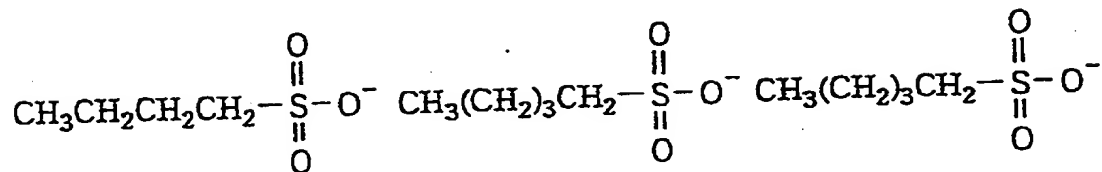
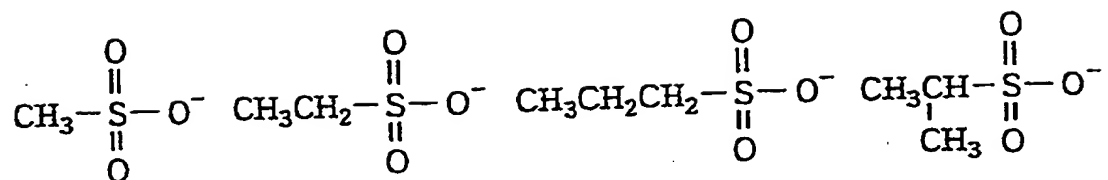
E^- で表される対アニオンとは、負電荷を有するアニオンであり、親水性官能基であるアンモニウム基 ($-N^+R^1R^2R^3$) 中の正電荷とイオンペアを形成する。故に、 E^- で表される対アニオンは、アンモニウム基中に存在する正電荷と等電荷となるモル数だけ存在する。

より具体的な対アニオンとしては F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HO^- 、 CN^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 ClO^- 、 BrO_4^- 、 BrO_3^- 、 BrO_2^- 、 BrO^- 、 IO_4^- 、 IO_3^- 、 IO_2^- 、 IO^- 、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ホスホン酸アニオン、リン酸アニオン等が挙げられる。

スルホン酸アニオンの具体例としては、以下のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

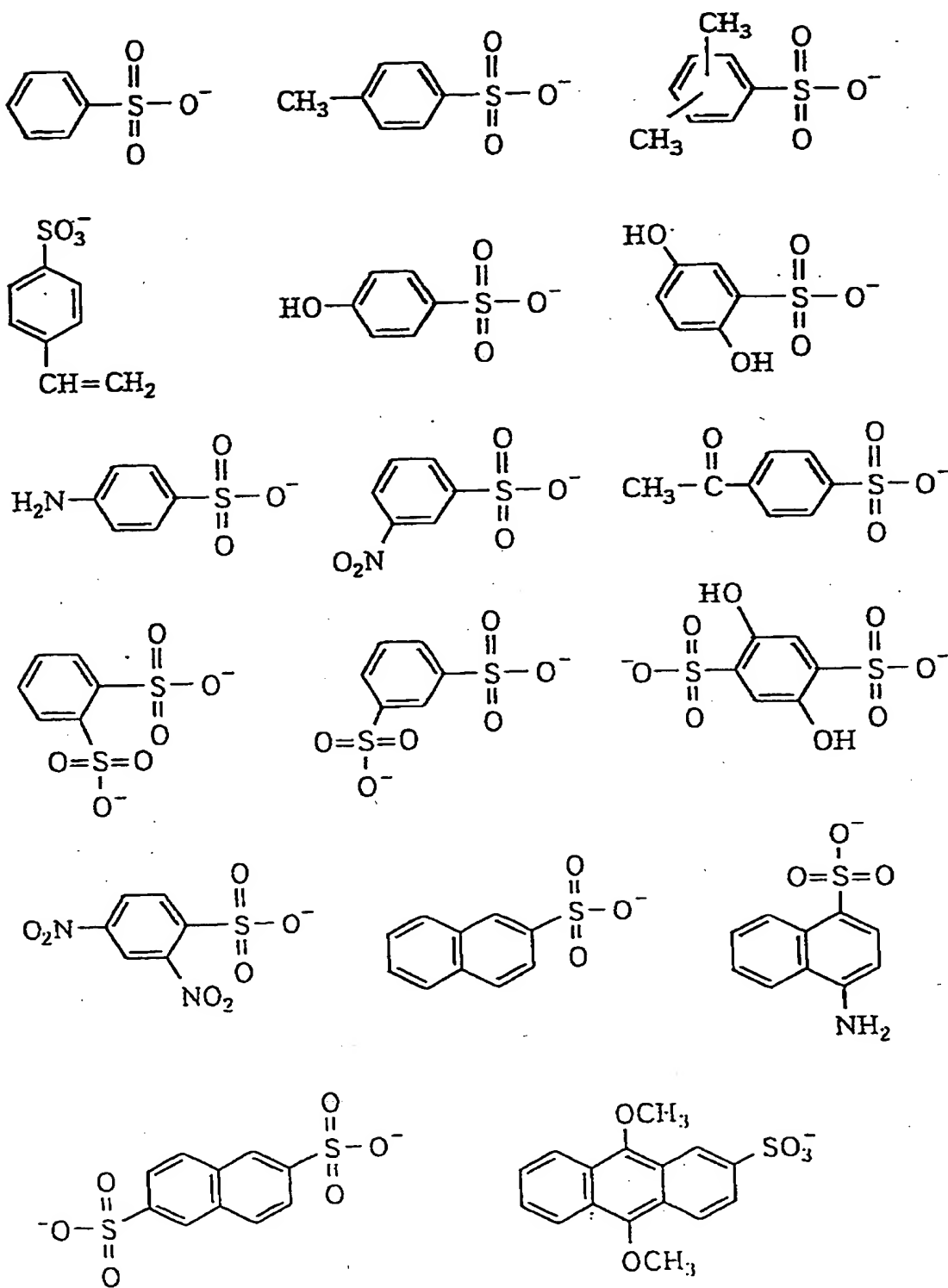
【0065】

【化 16】



【0066】

【化 17】



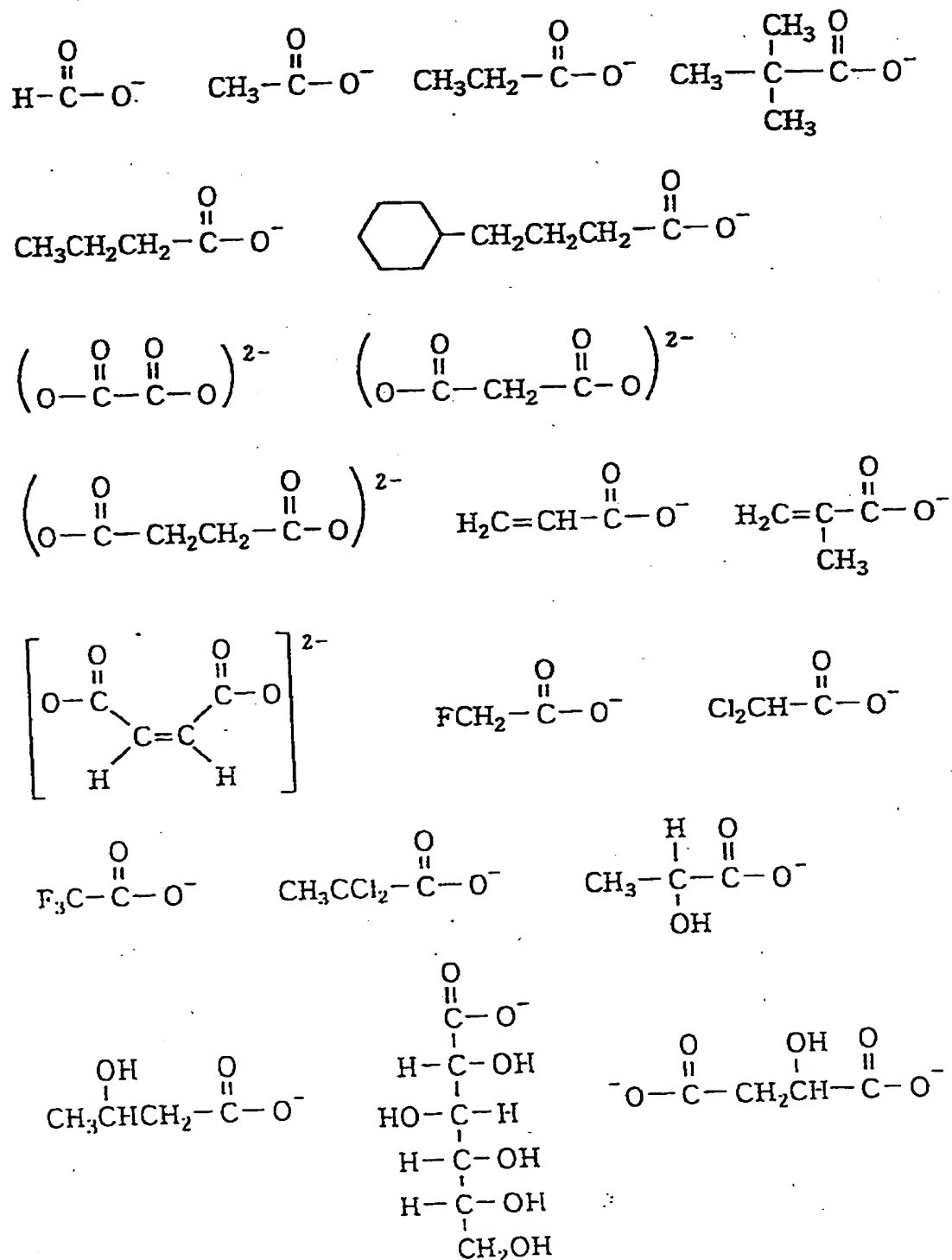
【0067】

カルボン酸アニオンの具体例としては、以下のようなものが挙げられるが、本

発明はこれらに限定されるものではない。

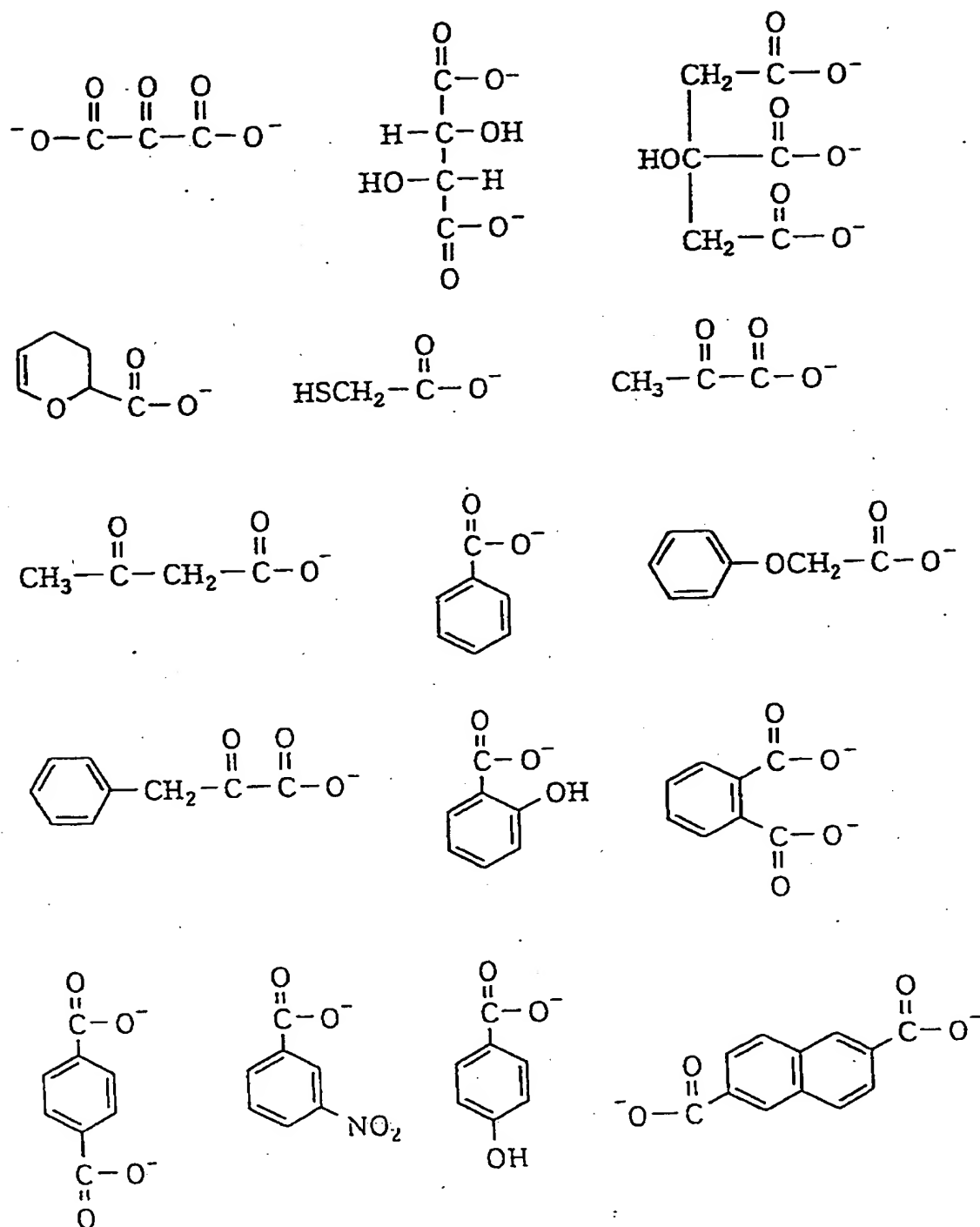
【0068】

【化18】



【0069】

【化 19】

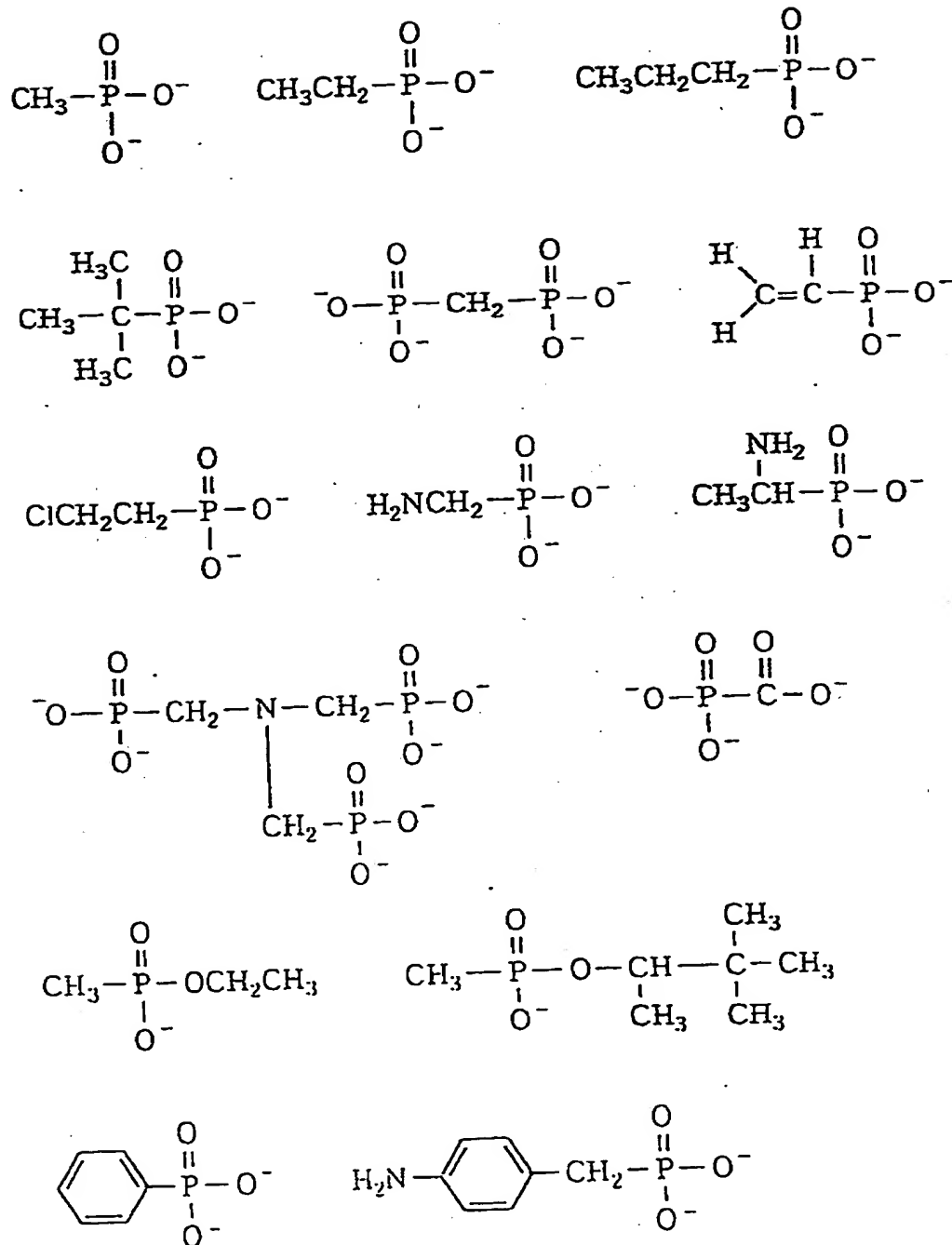


【0070】

ホスホン酸アニオンの具体例としては、以下のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

【化20】

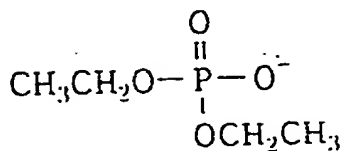
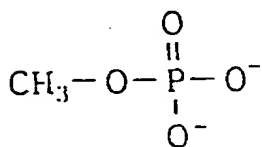
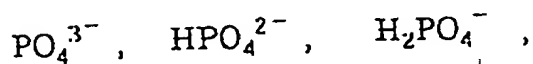
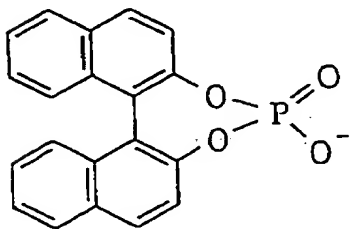
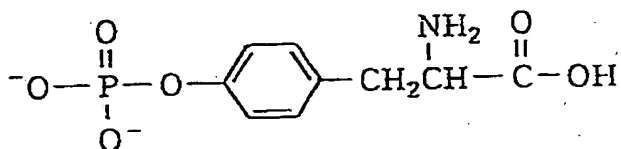
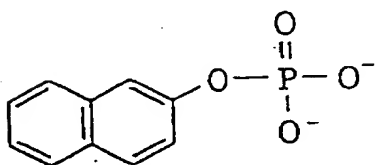
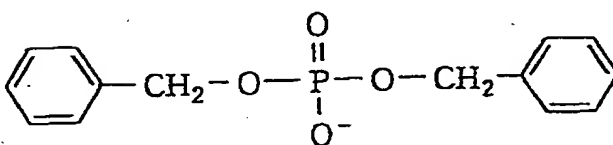
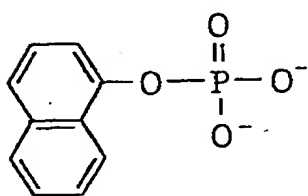
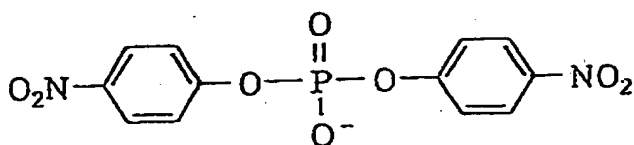
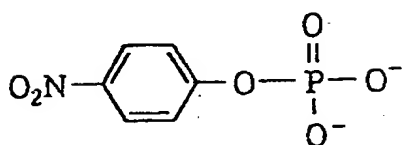
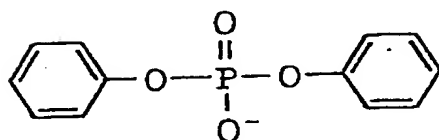
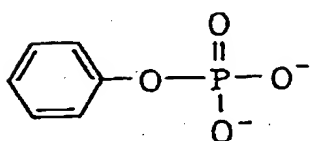
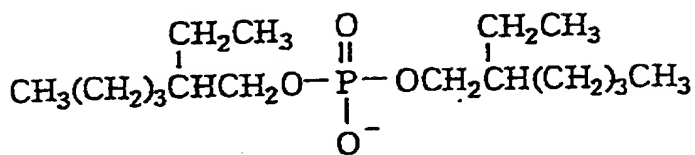
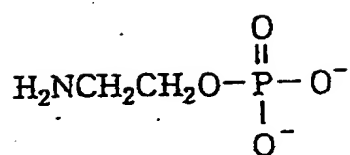


【0072】

リン酸アニオンの具体例としては、以下のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

【化 21】



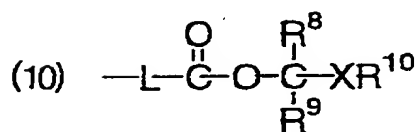
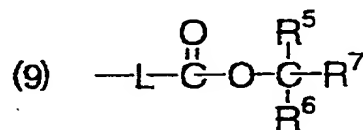
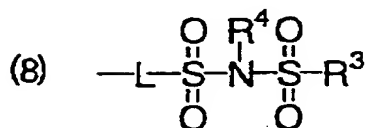
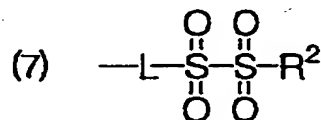
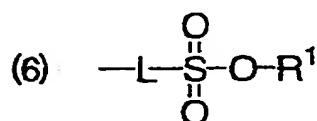
【0074】

これらのアニオンのうち、本発明に好適に使用されるアニオンは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SO_4^{2-} 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ホスホン酸アニオン、リン酸アニオンである。

このような熱により親水性に変化する疎水性官能基のうち、反応性、保存安定性、及び親疎水性のディスクリの観点から特に好ましい官能基は、以下の一般式(6)～(10)で表される官能基である。

【0075】

【化22】



【0076】

式中、Lは非金属原子から成る多価の連結基を表し、 R^1 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又は環状イミド基を表し、 R^2 、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^4 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又は $-\text{SO}_2-\text{R}^{11}$ を表し、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^8 及び R^9 の内的一方は水素、他方は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^{10} はアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^{11} はアルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^5 、 R^6 及び R^7 の内の任意の2つもしくは3つで環を形成し

てもよく、 R^8 と R^{10} 又は R^9 と R^{10} で環を形成してもよい。XはO又はSを表す。

【0077】

$R^1 \sim R^{11}$ がアルキル基を表すとき、アルキル基としては、前述のような官能基が挙げられる。

$R^1 \sim R^{11}$ が置換アルキル基を表すとき、その置換基としては、前述のような官能基が挙げられる。

$R^1 \sim R^9$ 及び R^{11} が、アリール基を表すとき、アリール基としては、前述のような官能基が挙げられる。

$R^1 \sim R^9$ 及び R^{11} が、置換アリール基を表すとき、置換アリール基としては、前述のような官能基が挙げられる。

【0078】

$R^1 \sim R^{11}$ が、アルケニル基、置換アルケニル基 $[-C(R^{13})=C(R^{14})(R^{15})]$ 、アルキニル基、又は置換アルキニル基 $[-C \equiv C(R^{16})]$ を表すとき、 $R^{13} \sim R^{16}$ としては、一価の非金属原子団を使用することができる。

好ましい $R^{13} \sim R^{16}$ の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、及び置換アリール基を挙げることができる。これらの具体例としては、前述の例として示したものを挙げることができる。

R^1 が環状イミド基を表すとき、環状イミドとしては、琥珀酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキサンジカルボン酸イミド、ノルボルネンジカルボン酸イミド等の炭素原子4～20までのものを用いることができる。

【0079】

上記のうち、 R^1 として特に好ましいものは、アルキル基、置換基アルキル基、及び環状イミド基である。

また、上記のうち R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^{11} として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、及び2級若しくは3級の分岐状アルキル基である。

$R^5 \sim R^9$ として好ましいものは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、

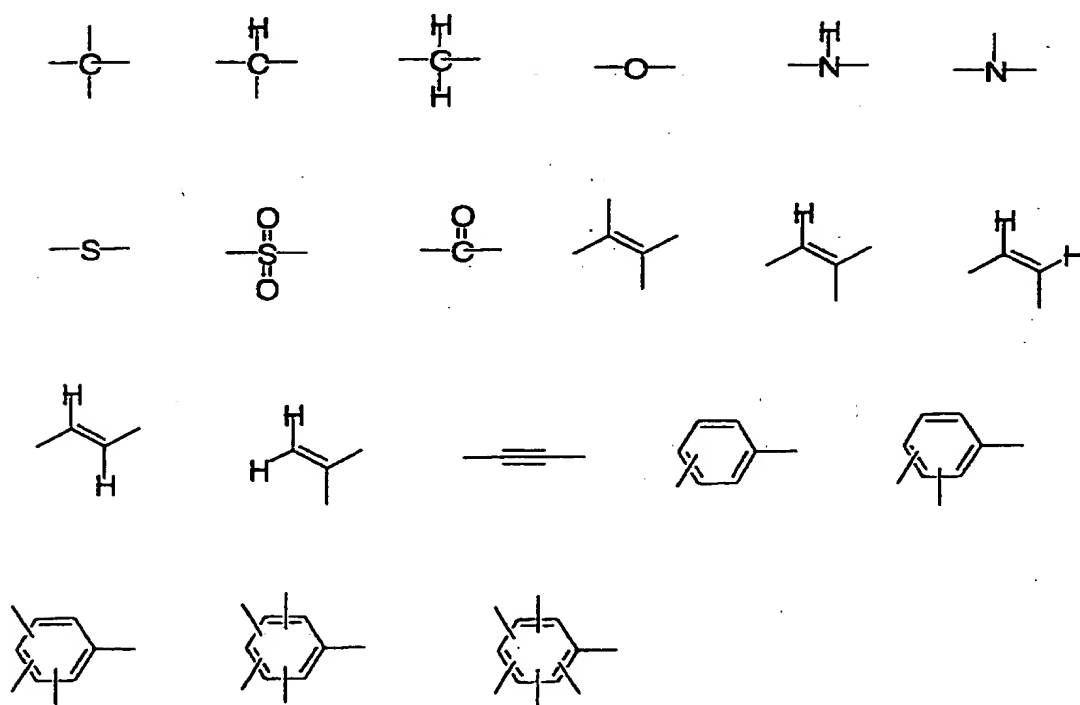
又は置換アリール基であり、 R^{10} として好ましいものは、アルキル基又は置換アルキル基であって、 R^5 、 R^6 及び R^7 のうちの任意の2つ若しくは3つで環を形成した場合、及び、 R^8 と R^{10} 又は R^9 と R^{10} で環を形成した場合である。

【0080】

Lで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0081】

【化23】



【0082】

多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～16までのアリール基、水酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニ

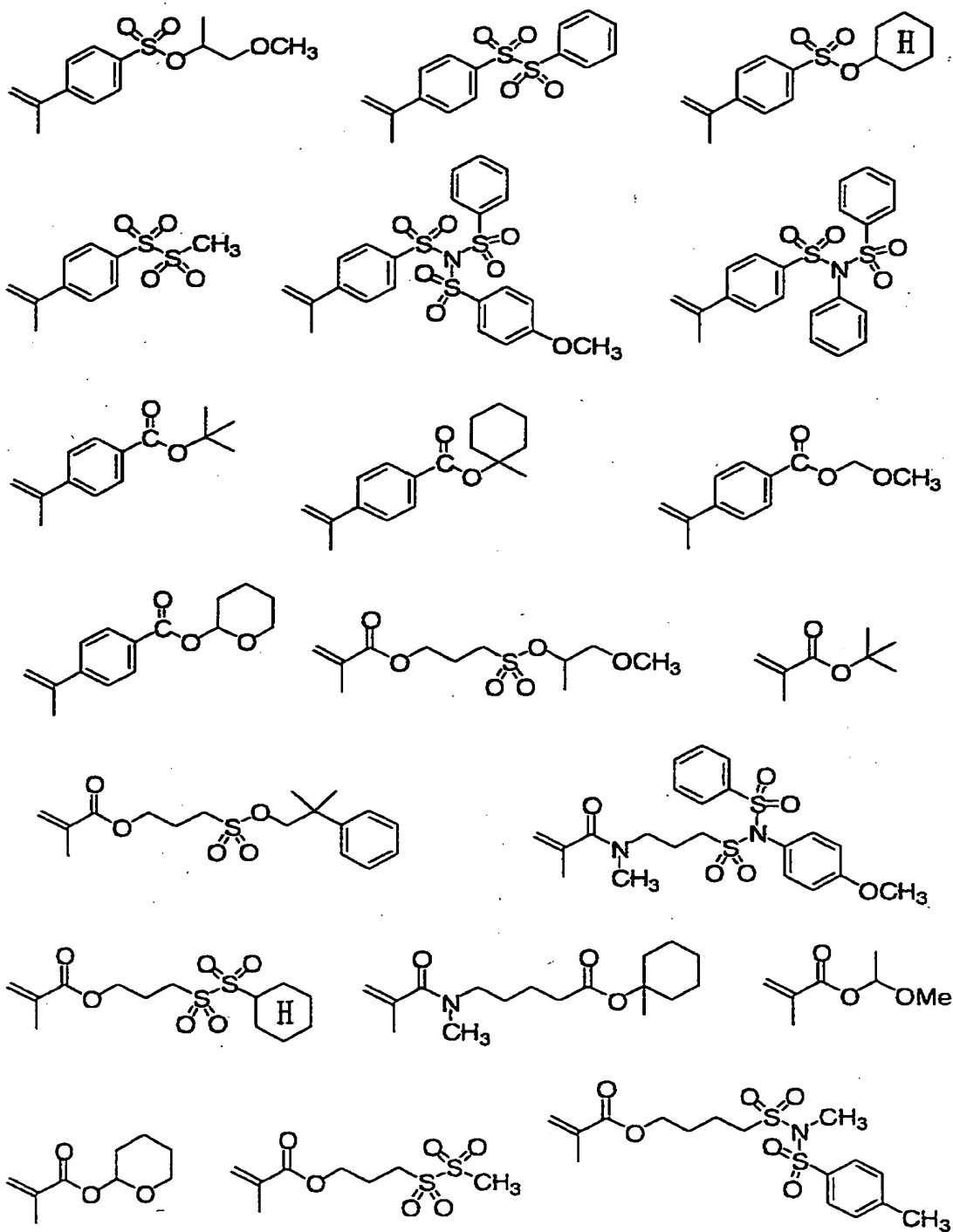
ルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1～6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1～6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2～7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、*t*-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いることができる。

【0083】

上記の熱により親水性に変化する疎水性官能基を有するポジ型極性変換高分子化合物を合成するために好適に使用される、該疎水性官能基を有するラジカル重合性モノマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

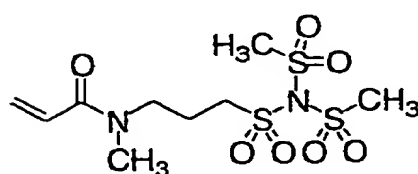
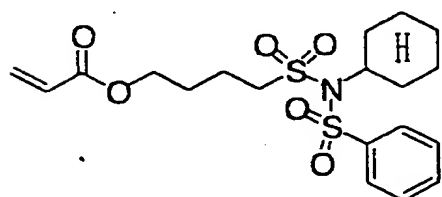
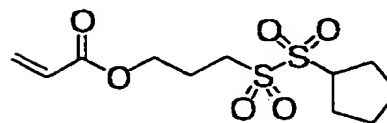
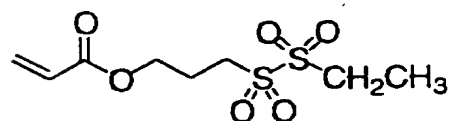
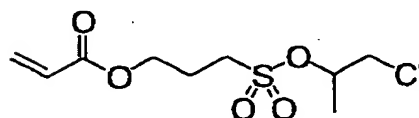
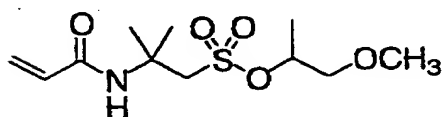
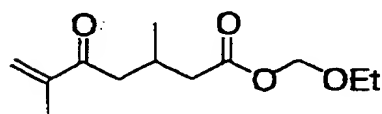
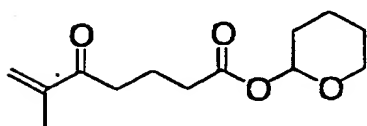
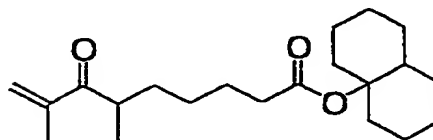
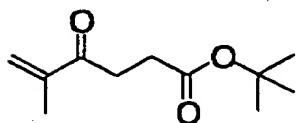
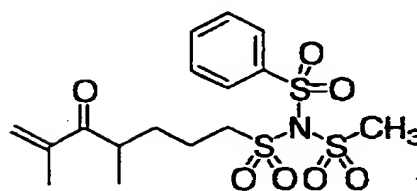
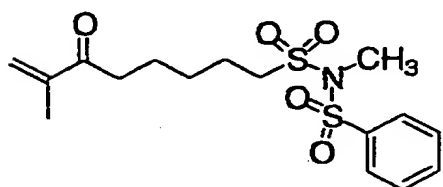
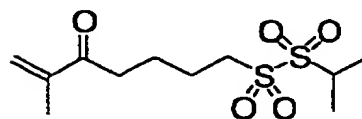
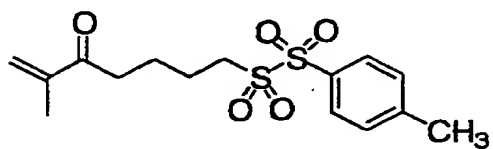
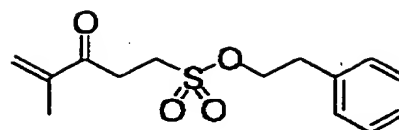
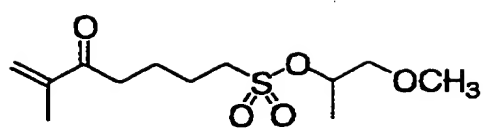
【0084】

【化 24】



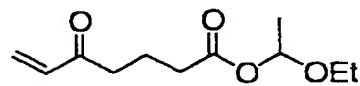
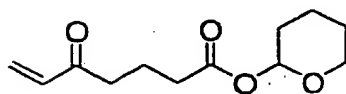
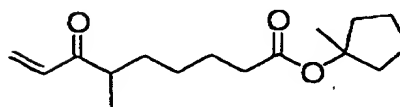
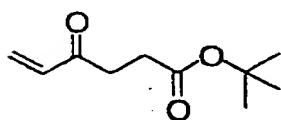
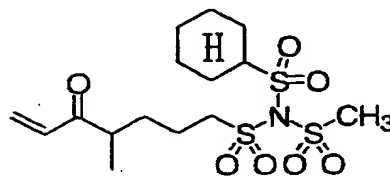
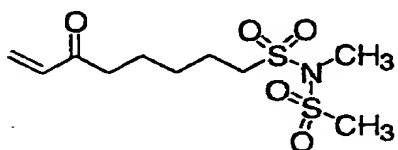
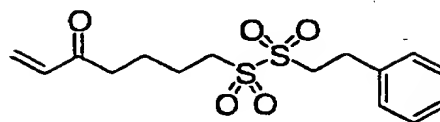
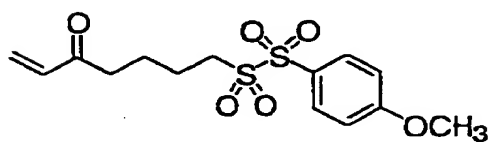
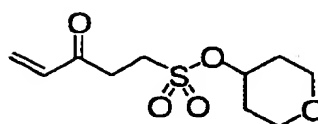
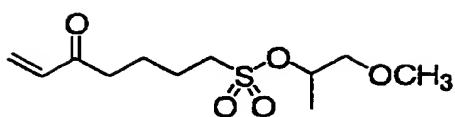
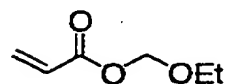
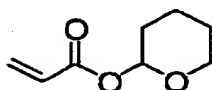
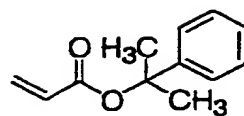
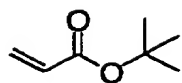
【0085】

【化 25】



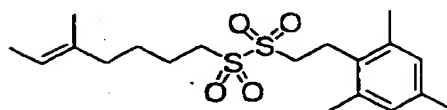
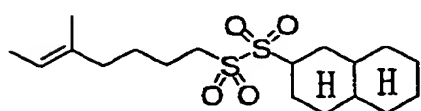
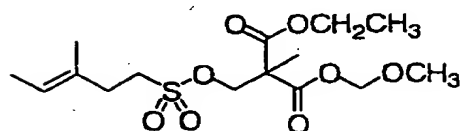
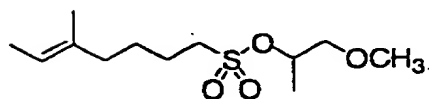
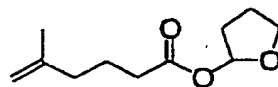
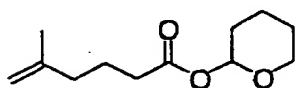
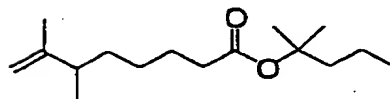
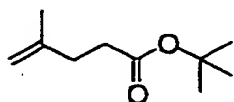
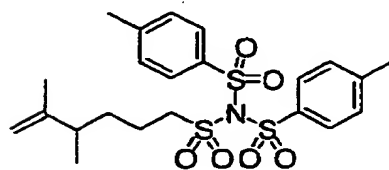
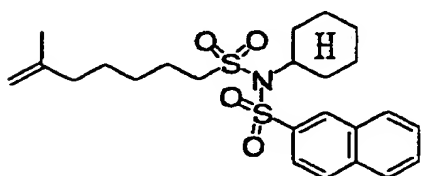
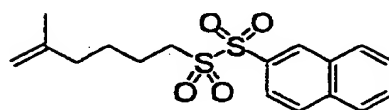
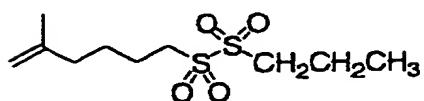
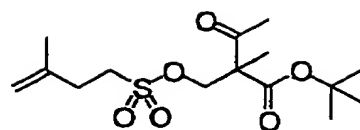
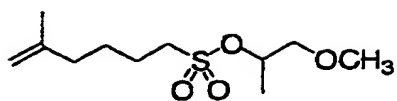
【0086】

【化 26】



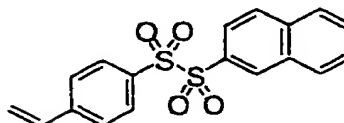
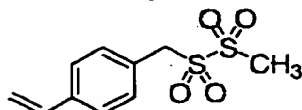
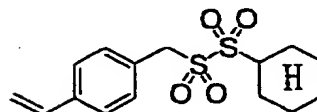
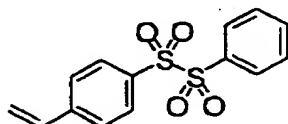
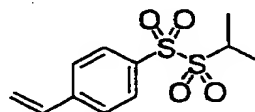
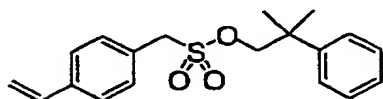
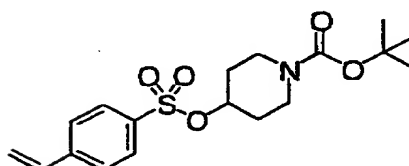
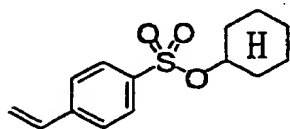
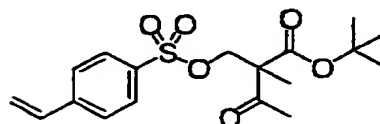
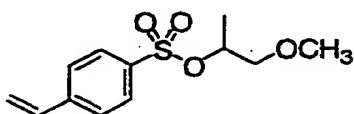
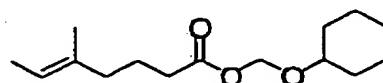
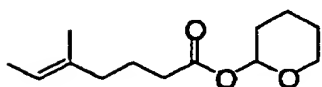
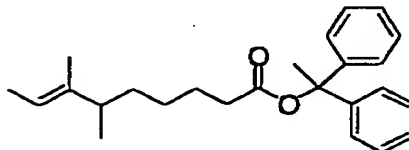
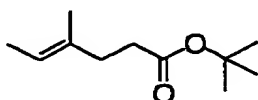
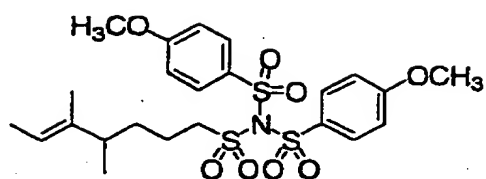
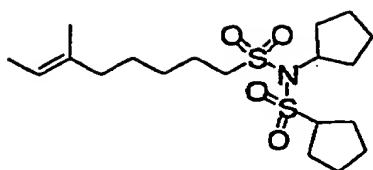
【0087】

【化 27】



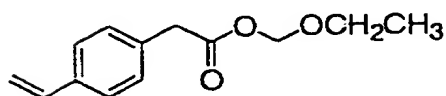
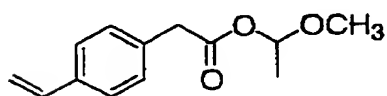
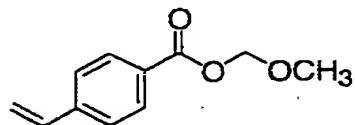
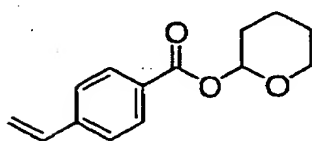
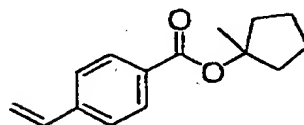
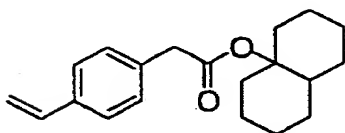
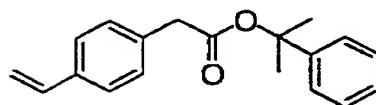
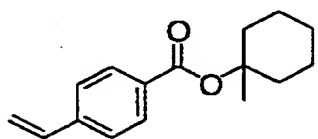
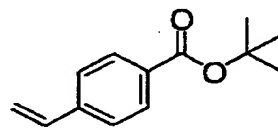
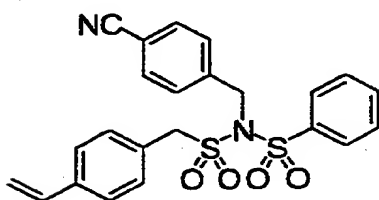
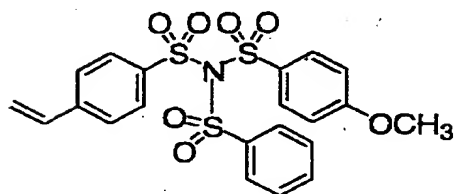
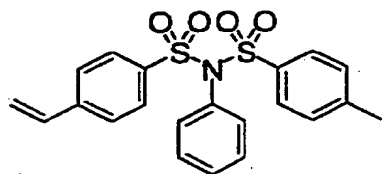
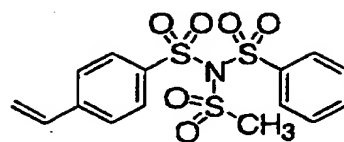
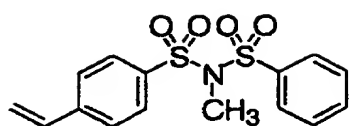
【0088】

【化 28】



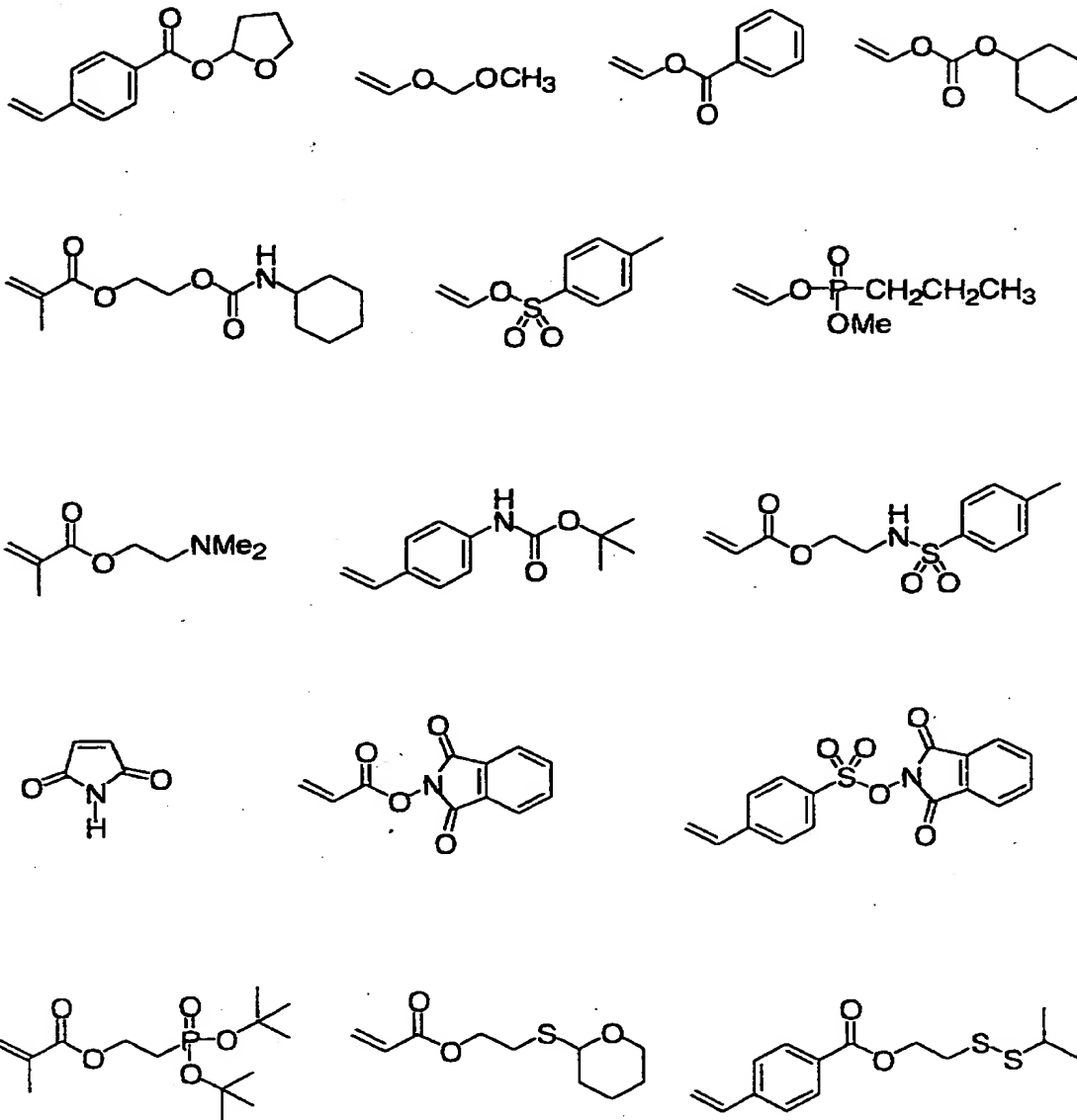
【0089】

【化 2 9】



【0 0 9 0】

【化 30】



【0091】

上記熱により親水性に変化する疎水性官能基を有するポジ型極性変換高分子化合物は、その側鎖の少なくとも一部に該疎水性官能基を有していれば、特に制限はなく、その側鎖に熱により親水性に変化する疎水性官能基以外の官能基を有していても良い。故に、熱により親水性に変化する疎水性官能基以外の官能基を有するモノマーとの共重合体であっても、本発明の効果を妨げない限り、好適に使用することができる。このような側鎖を有するラジカル重合性のモノマーとして

は、以下のようなモノマーが挙げられる。

【0092】

共重合体に用いられる他のラジカル重合性のモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、マレイン酸アミド類、マレイン酸イミド類、イタコン酸、イタコン酸無水物、イタコン酸エステル類、イタコン酸アミド類、イタコン酸イミド類、クロトン酸、クロトン酸エステル類、クロトン酸アミド類、フマル酸、フマル酸エステル類、フマル酸アミド類、メサコン酸、メサコン酸エステル類、メサコン酸アミド類、 α 、 β -不飽和ラクトン類、 α 、 β -不飽和ラクタム類、不飽和炭化水素類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、 α 、 β -不飽和ケトン類、スチレン類、等の公知のモノマーが挙げられる。

【0093】

アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0094】

アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-(n-又はi-)プロピルアクリルアミド、N-(n-, i-, sec-又はt-)アクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0095】

メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-又はi-)プロピルメタクリレート、(n-, i-, sec-又はt-)ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレートトリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

【0096】

メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-(n-又はi-)プロピルメタクリ

ルアミド、N-(n-, i-, sec-又はt-)メタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0097】

クロトン酸エステル類の具体例としては、メチルクロトネート、エチルクロトネート、(n-又はi-)プロピルクロトネート、(n-, i-, sec-又はt-)ブチルクロトネート、ペンチルクロトネート、ヘキシルクロトネート、ヘプチルクロトネート、オクチルクロトネート、ノニルクロトネート、デシルクロトネート、アミルクロトネート、2-エチルヘキシルクロトネート、ドデシルクロトネート、クロロエチルクロトネート、2-ヒドロキシエチルクロトネート、2-ヒドロキシプロピルクロトネート、5-ヒドロキシペンチルクロトネート、シクロヘキシルクロトネート、アリルクロトネート、トリメチロールプロパンモノクロトネート、ペンタエリスリトールモノクロトネート、ベンジルクロトネート、メトキシベンジルクロトネート、クロロベンジルクロトネート、ヒドロキシベンジルクロトネート、ヒドロキシフェネチルクロトネート、ジヒドロキシフェネチルクロトネート、フルフリルクロトネート、テトラヒドロフルフリルクロトネート、フェニルクロトネート、ヒドロキシフェニルクロトネート、クロロフェニルクロトネート、スルファモイルフェニルクロトネート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルクロトネート等が挙げられる。

【0098】

クロトン酸アミド類の具体例としては、クロトン酸アミド、N-メチルクロトン酸アミド、N-エチルクロトン酸アミド、N-(n-又はi-)プロピルクロトン酸アミド、N-(n-, i-, sec-又はt-)クロトン酸アミド、N-ベンジルクロトン酸アミド、N-ヒドロキシエチルクロトン酸アミド、N-フェニルクロトン酸アミド、N-トリルクロトン酸アミド、N-(ヒドロキシフェニル)クロトン酸

アミド、N-(スルファモイルフェニル)クロトン酸アミド、N-(フェニルスルホニル)クロトン酸アミド、N-(トリルスルホニル)クロトン酸アミド、N、N-ジメチルクロトン酸アミド、N-メチル-N-フェニルクロトン酸アミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルクロトン酸アミド等が挙げられる。

【0099】

マレイン酸エステル類の具体例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ(n-又はi-)プロピル、マレイン酸ジ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ジアリル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ(n-又はi-)プロピル、マレイン酸モノ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、マレイン酸ジベンジル、マレイン酸モノベンジル、マレイン酸メチルエチル、マレイン酸メチルプロピル、マレイン酸エチルプロピル等が挙げられる。

【0100】

マレイン酸アミド類の具体例としては、マレイン酸アミド、N-メチルマレイン酸アミド、N-エチルマレイン酸アミド、N-(n-又はi-)プロピルマレイン酸アミド、N-(n-, i-, sec-又はt-)ブチルマレイン酸アミド、N-ベンジルマレイン酸アミド、N-ヒドロキシエチルマレイン酸アミド、N-フェニルマレイン酸アミド、N-トリルマレイン酸アミド、N-(ヒドロキシフェニル)マレイン酸アミド、N-(スルファモイルフェニル)マレイン酸アミド、N-(フェニルスルホニル)マレイン酸アミド、N-(トリルスルホニル)マレイン酸アミド、N、N-ジメチルマレイン酸アミド、N-メチル-N-フェニルマレイン酸アミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルマレイン酸アミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N-エチルマレイン酸モノアミド、N、N-ジメチルマレイン酸モノアミド、N-メチル-N'-エチルマレイン酸アミド、N-メチル-N'-フェニルマレイン酸アミド等が挙げられる。

【0101】

マレイン酸イミド類の具体例としては、マレイン酸イミド、N-メチルマレイン酸イミド、N-エチルマレイン酸イミド、N-(n-又はi-)プロピルマレイン酸イミド、N-(n-, i-, sec-又はt-)ブチルマレイン酸イミド、N-ベン

ジルマレイン酸イミド、N-ヒドロキシエチルマレイン酸イミド、N-フェニルマレイン酸イミド、N-トリルマレイン酸イミド、N-(ヒドロキシフェニル)マレイン酸イミド、N-(スルファモイルフェニル)マレイン酸イミド、N-(フェニルスルホニル)マレイン酸イミド、N-(トリルスルホニル)マレイン酸イミド等が挙げられる。

【0102】

イタコン酸エステル類の具体例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジ(n-又はi-)プロピル、イタコン酸ジ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、イタコン酸ジフェニル、イタコン酸ジアリル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノ(n-又はi-)プロピル、イタコン酸モノ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、イタコン酸ジベンジル、イタコン酸モノベンジル、イタコン酸メチルエチル、イタコン酸メチルプロピル、イタコン酸エチルプロピル等が挙げられる。

【0103】

イタコン酸アミド類の具体例としては、イタコン酸アミド、N-メチルイタコン酸アミド、N-エチルイタコン酸アミド、N-(n-又はi-)プロピルイタコン酸アミド、N-(n-, i-, sec-又はt-)ブチルイタコン酸アミド、N-ベンジルイタコン酸アミド、N-ヒドロキシエチルイタコン酸アミド、N-フェニルイタコン酸アミド、N-トリルイタコン酸アミド、N-(ヒドロキシフェニル)イタコン酸アミド、N-(スルファモイルフェニル)イタコン酸アミド、N-(フェニルスルホニル)イタコン酸アミド、N-(トリルスルホニル)イタコン酸アミド、N、N-ジメチルイタコン酸アミド、N-メチル-N-フェニルイタコン酸アミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルイタコン酸アミド、N-メチルイタコン酸モノアミド、N-エチルイタコン酸モノアミド、N、N-ジメチルイタコン酸モノアミド、N-メチル-N'-エチルイタコン酸アミド、N-メチル-N'-フェニルイタコン酸アミド等が挙げられる。

【0104】

イタコン酸イミド類の具体例としては、イタコン酸イミド、N-メチルイタコン酸イミド、N-エチルイタコン酸イミド、N-(n-又はi-)プロピルイタコン

酸イミド、N-(n-, i-, sec-又はt-) ブチルイタコン酸イミド、N-ベンジルイタコン酸イミド、N-ヒドロキシエチルイタコン酸イミド、N-フェニルイタコン酸イミド、N-トリルイタコン酸イミド、N-(ヒドロキシフェニル) イタコン酸イミド、N-(スルファモイルフェニル) イタコン酸イミド、N-(フェニルスルホニル) イタコン酸イミド、N-(トリルスルホニル) イタコン酸イミド等が挙げられる。

【0105】

フマル酸エステル類の具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ(n-又はi-) プロピル、フマル酸ジ(n-, i-, sec-又はt-) ブチル、フマル酸ジフェニル、フマル酸ジアリル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ(n-又はi-) プロピル、フマル酸モノ(n-, i-, sec-又はt-) ブチル、フマル酸ジベンジル、フマル酸モノベンジル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルプロピル、フマル酸エチルプロピル等が挙げられる。

【0106】

フマル酸アミド類の具体例としては、フマル酸アミド、N-メチルフマル酸アミド、N-エチルフマル酸アミド、N-(n-又はi-) プロピルフマル酸アミド、N-(n-, i-, sec-又はt-) ブチルフマル酸アミド、N-ベンジルフマル酸アミド、N-ヒドロキシエチルフマル酸アミド、N-フェニルフマル酸アミド、N-トリルフマル酸アミド、N-(ヒドロキシフェニル) フマル酸アミド、N-(スルファモイルフェニル) フマル酸アミド、N-(フェニルスルホニル) フマル酸アミド、N-(トリルスルホニル) フマル酸アミド、N、N-ジメチルフマル酸アミド、N-メチル-N-フェニルフマル酸アミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルフマル酸アミド、N-メチルフマル酸モノアミド、N-エチルフマル酸モノアミド、N、N-ジメチルフマル酸モノアミド、N-メチル-N'-エチルフマル酸アミド、N-メチル-N'-フェニルフマル酸アミド等が挙げられる。

【0107】

メサコン酸エステル類の具体例としては、メサコン酸ジメチル、メサコン酸ジエチル、メサコン酸ジ(n-又はi-) プロピル、メサコン酸ジ(n-, i-, se

c-又はt-) ブチル、メサコン酸ジフェニル、メサコン酸ジアリル、メサコン酸モノメチル、メサコン酸モノエチル、メサコン酸モノ (n-又はi-) プロピル、メサコン酸モノ (n-, i-, sec-又はt-) ブチル、メサコン酸ジベンジル、メサコン酸モノベンジル、メサコン酸メチルエチル、メサコン酸メチルプロピル、メサコン酸エチルプロピル等が挙げられる。

【0108】

メサコン酸アミド類の具体例としては、メサコン酸アミド、N-メチルメサコン酸アミド、N-エチルメサコン酸アミド、N- (n-又はi-) プロピルメサコン酸アミド、N- (n-, i-, sec-又はt-) ブチルメサコン酸アミド、N-ベンジルメサコン酸アミド、N-ヒドロキシエチルメサコン酸アミド、N-フェニルメサコン酸アミド、N-トリルメサコン酸アミド、N- (ヒドロキシフェニル) メサコン酸アミド、N- (スルファモイルフェニル) メサコン酸アミド、N- (フェニルスルホニル) メサコン酸アミド、N- (トリルスルホニル) メサコン酸アミド、N、N-ジメチルメサコン酸アミド、N-メチル-N-フェニルメサコン酸アミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメサコン酸アミド、N-メチルメサコン酸モノアミド、N-エチルメサコン酸モノアミド、N、N-ジメチルメサコン酸モノアミド、N-メチル-N'-エチルメサコン酸アミド、N-メチル-N'-フェニルメサコン酸アミド等が挙げられる。

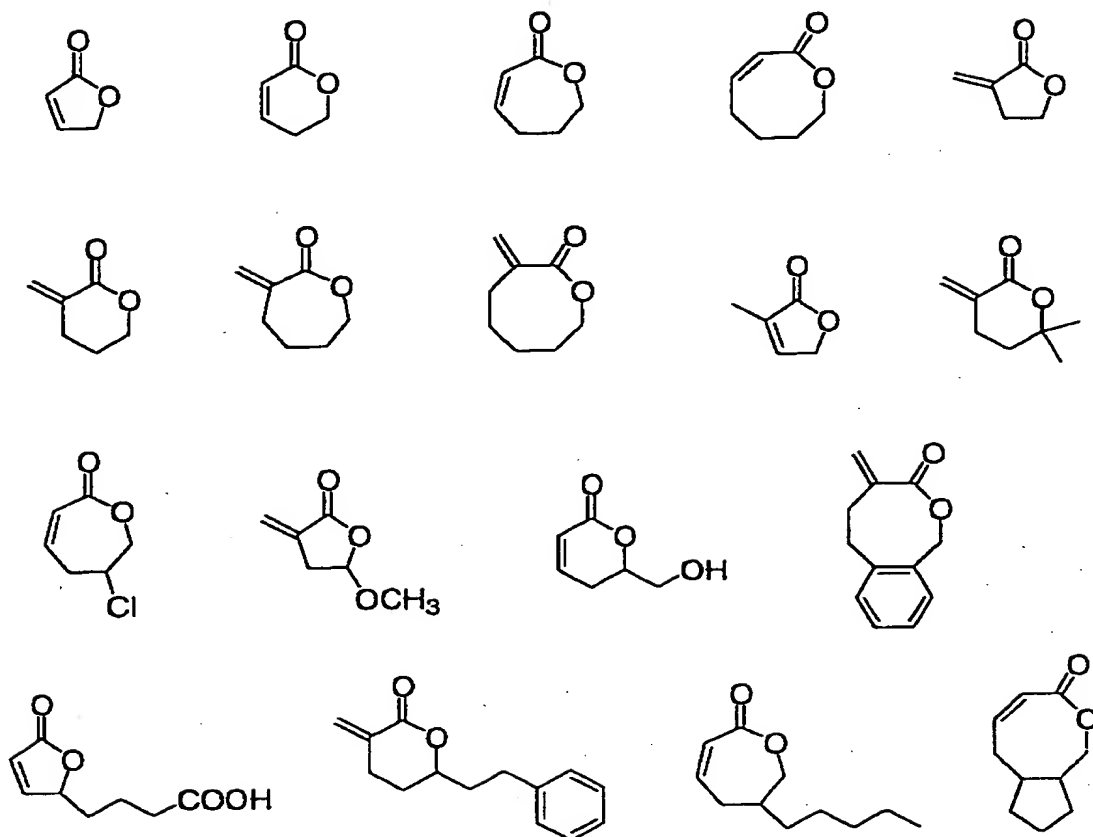
【0109】

スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

α 、 β -不飽和ラクトン類の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0110】

【化 3 1】

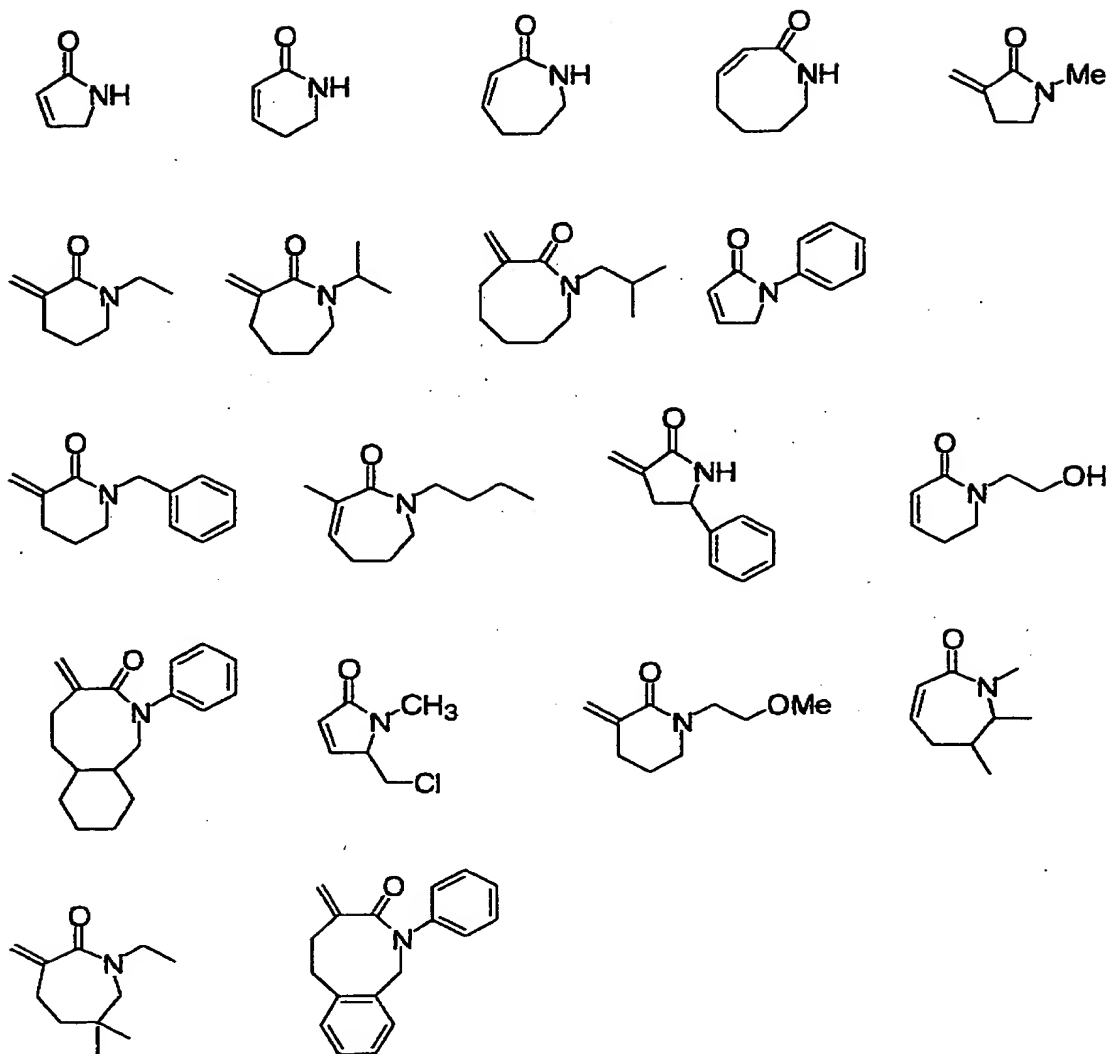


【0 1 1 1】

α 、 β -不飽和ラクタム類の具体例としては、以下のような化合物等が挙げられる。

【0 1 1 2】

【化 3 2】

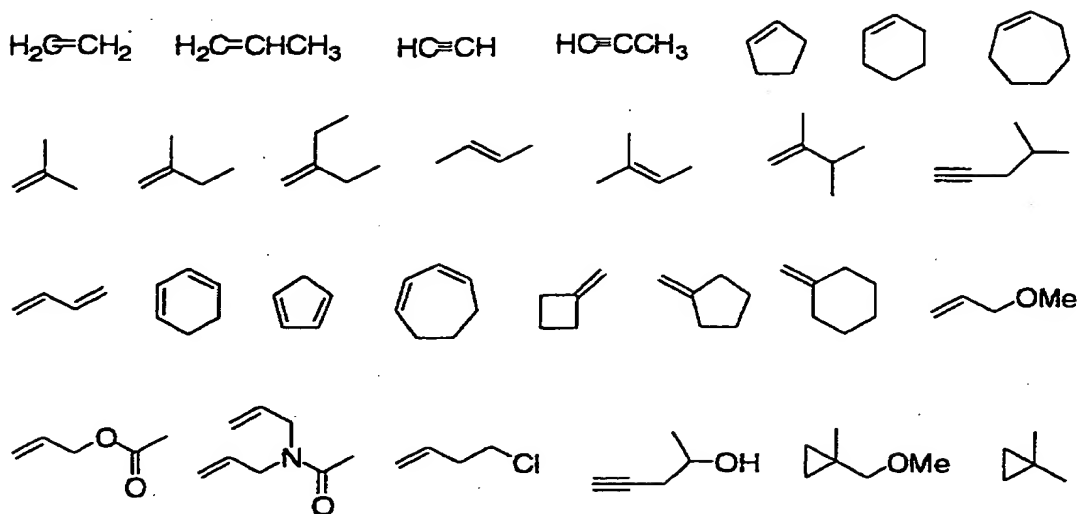


【0113】

不飽和炭化水素類の具体例としては、以下のような化合物等が挙げられる。

【0114】

【化 3 3】

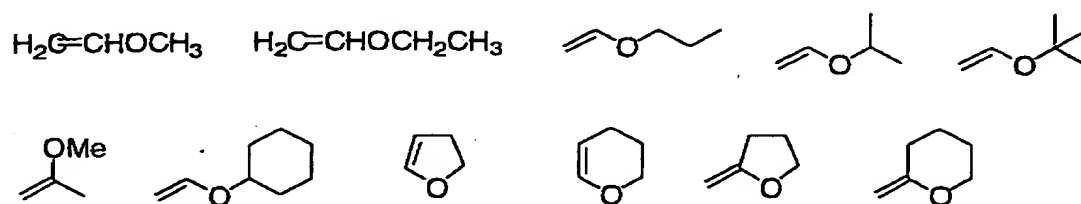


【0115】

ビニルエーテル類の具体例としては、以下のような化合物等が挙げられる。

【0116】

【化 3 4】

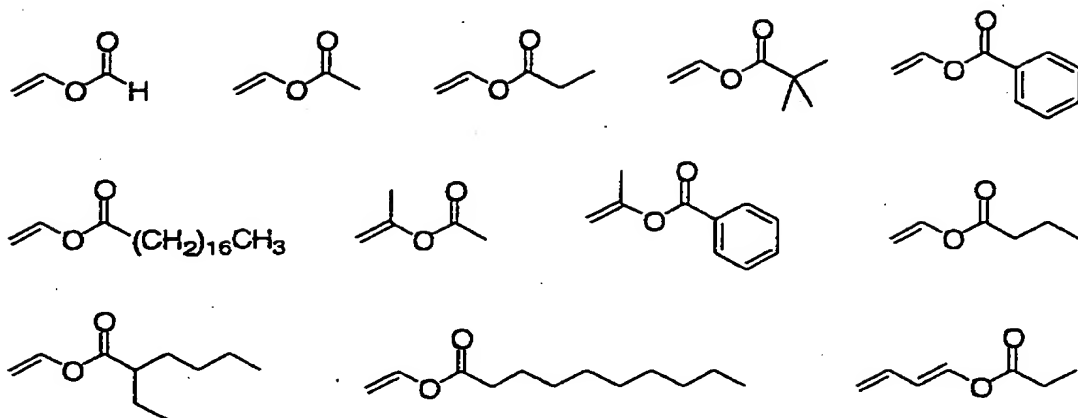


【0117】

ビニルエステル類の具体例としては、以下のような化合物等が挙げられる。

【0118】

【化 3 5】

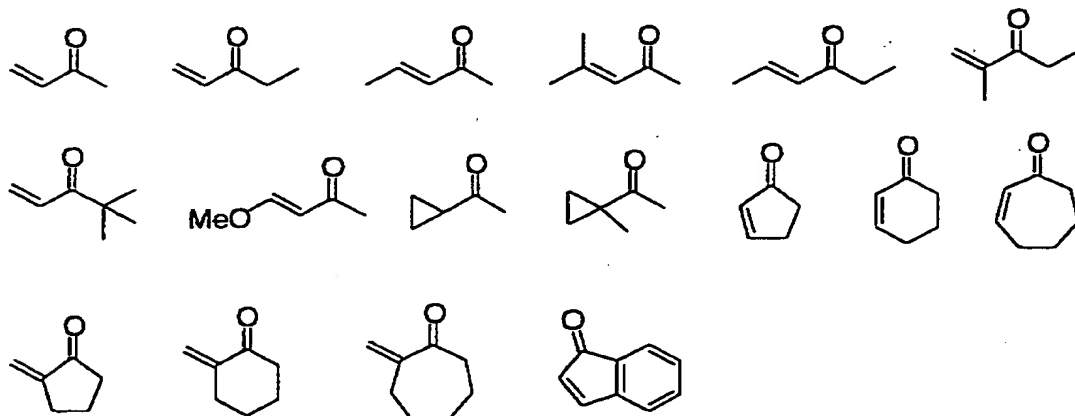


【0119】

α 、 β -不飽和ケトン類の具体例としては、以下のような化合物等が挙げられる。

【0120】

【化 3 6】



【0121】

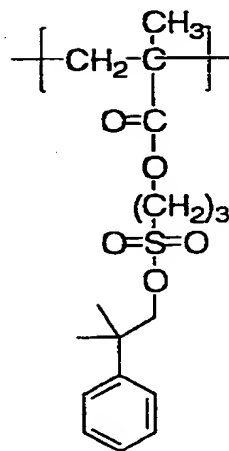
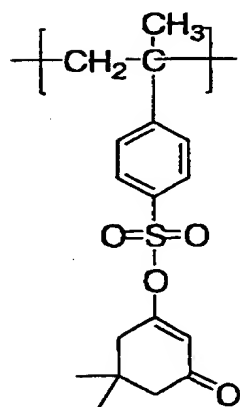
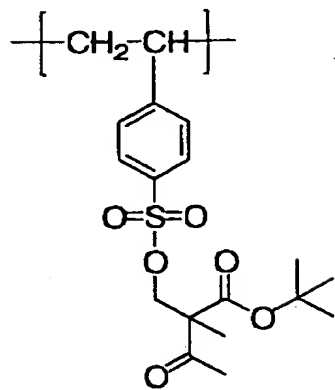
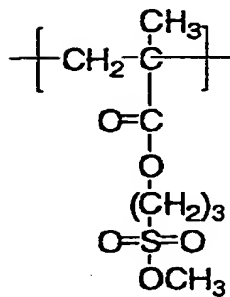
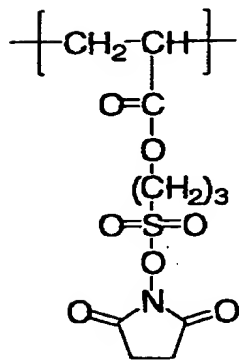
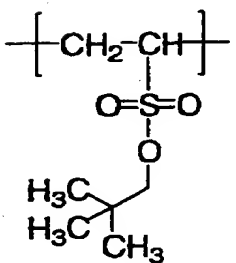
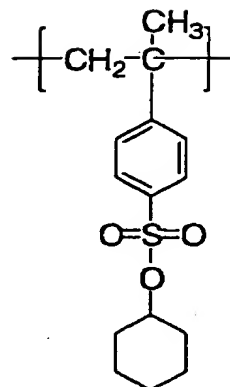
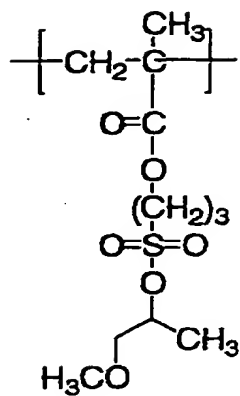
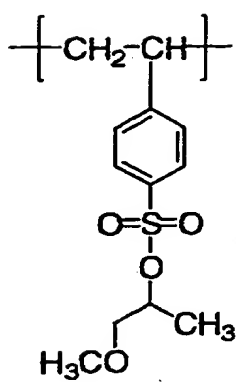
前記熱により親水性に変化する疎水性官能基を有するポジ型極性変換高分子化合物の合成に使用される、該疎水性官能基を有するモノマーの割合は、5重量%以上が好ましく、10～95重量%がより好ましい。このようなモノマーの割合が5重量%より少ないと、側鎖の疎水性官能基が親水性に変化してもポジ型極性変換高分子化合物は親水性に変化せず、その結果として、非画像部に汚れが生じる。

また、本発明で使用するポジ型極性変換高分子化合物の合成に、前述のような他のモノマーを使用する場合、共重合可能な他のモノマーの割合は、前述のような特定の官能基を有するモノマーが好ましい割合で使用されている限り、どのような割合でも使用することができる。この共重合可能な他のモノマーは、1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

以下に、前記疎水性官能基を有するポジ型極性変換高分子化合物の具体例を示す。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

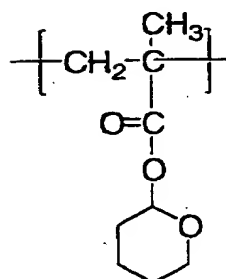
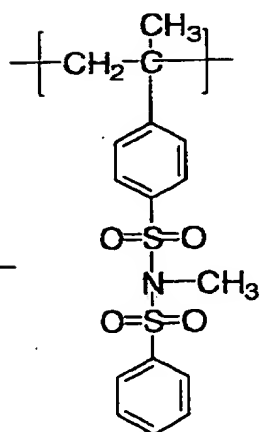
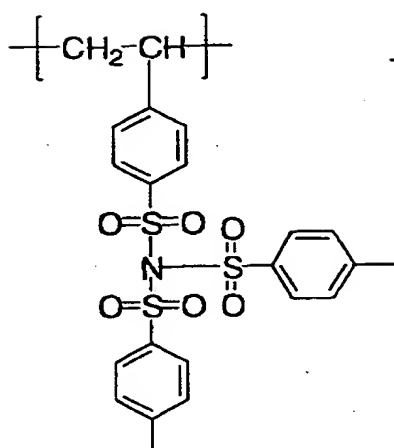
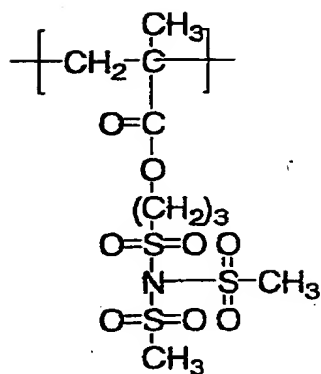
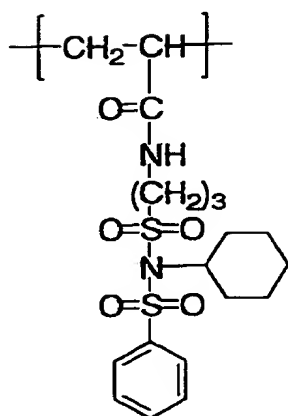
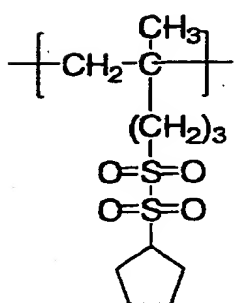
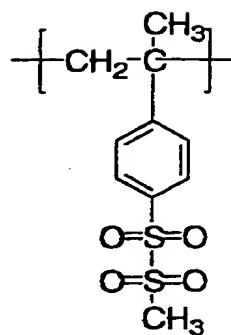
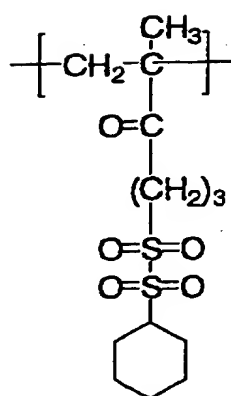
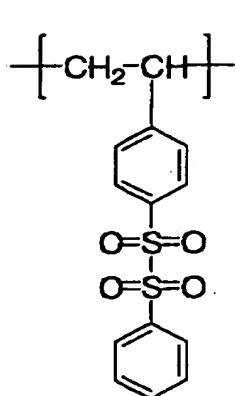
【0122】

【化 3 7】



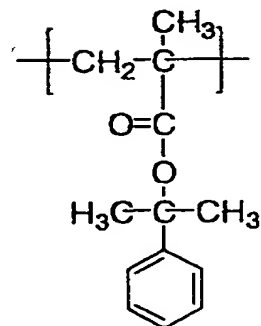
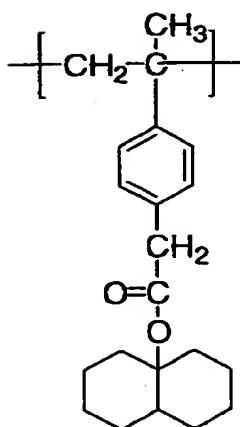
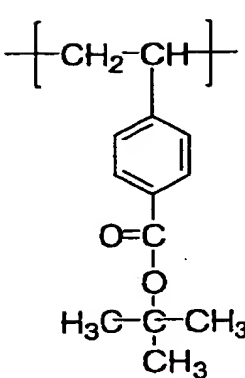
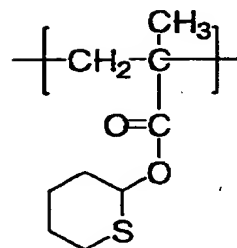
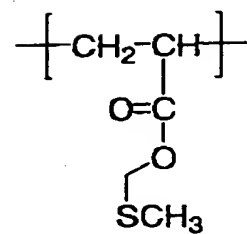
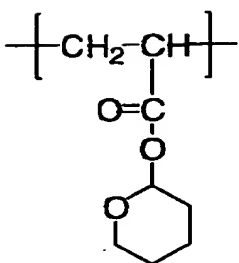
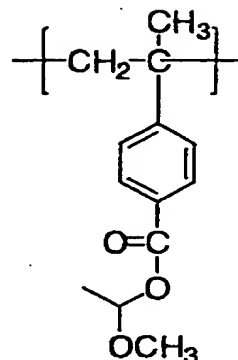
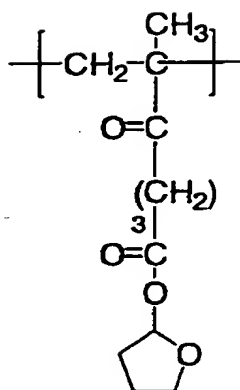
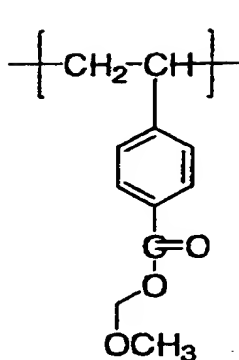
【0 1 2 3】

【化 38】



【0124】

【化 39】

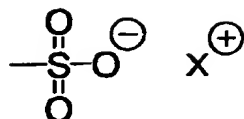


【0125】

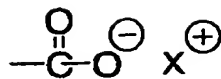
熱により親水性に変化する疎水性官能基の他の一部の例としては、下記一般式(1)で表される官能基及び下記一般式(2)で表される官能基である。

【0126】

【化40】



(1)



(2)

【0127】

(式中、 X^+ はヨードニウムイオン、スルホニウムイオンまたはジアソニウムイオンを表す。)

【0128】

X^+ で表されるヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアソニウムイオンは、変換前の極性変換高分子化合物を疎水性にし、変換後の極性変換高分子化合物を親水性にするものであれば何れの化合物も好適に用いることができるが、変換前の疎水性や経時安定性を考慮すると、前記の一般式(3)～(5)で表されるヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアソニウムイオンが特に好ましい。

上記一般式(1)で表される官能基及び下記一般式(2)で表される官能基、および前記の一般式(3)～(5)で表されるヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアソニウムイオンについての詳細は前述の赤外線吸収剤の項で示したものと同一である。

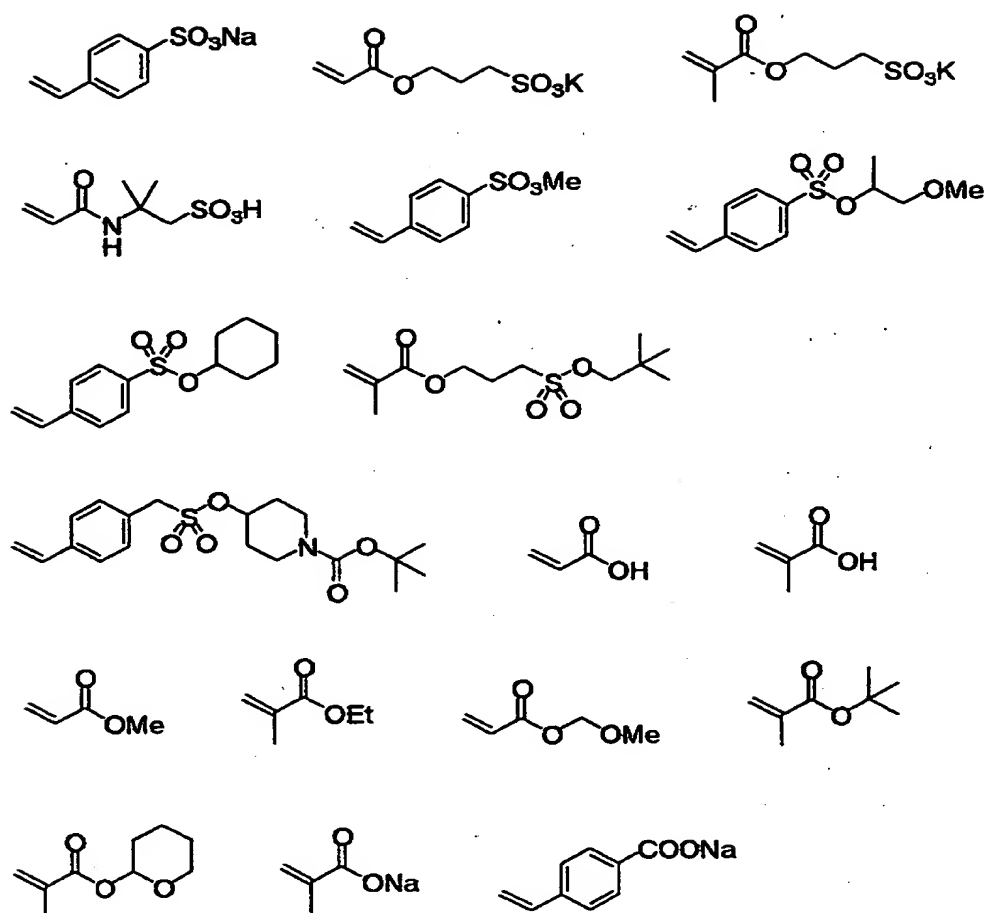
【0129】

一般式(1)又は(2)で表される官能基を有する極性変換高分子化合物は、該官能基を有するモノマーの単独重合、共重合、若しくは他のモノマーとの共重合によって合成することもできるが、重合性の観点から、一般式(1)又は(2)で表される官能基へと変換することが可能な官能基を有するモノマー(以後「前駆体モノマー」と呼ぶ)を用いて高分子化合物を合成した後、一般式(1)又は(2)で表される官能基へと導く方法が好ましい。

以下に、ラジカル重合に用いられる前駆体モノマーの具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0130】

【化41】



【0131】

前記一般式(1)又は(2)で表される官能基を有する極性変換高分子化合物は、前述のような前駆体モノマーを単独で重合した高分子化合物や2種以上を共重合した高分子化合物より導くことができるが、本発明の効果を妨げない限り、前駆体モノマーと他のモノマーを共重合した高分子化合物より導くこともできる。このようなラジカル重合性のモノマーとしては前述のようなモノマーが挙げられる。

【0132】

前記一般式(1)又は(2)で表される官能基を有する極性変換高分子化合物の合成に使用される前駆体モノマーの割合は、5重量%以上が好ましく、10～

90重量%がより好ましい。前駆体モノマーの割合が5重量%より少ないと、一般式(1)又は(2)で表されるスルホン酸塩基、カルボン酸塩基が全てスルホン酸、カルボン酸に変化したとしても、極性変換高分子化合物は親水性に変化しないため、水性液体により除去することができず、結果として印刷版を形成することができなくなる。また、極性変換高分子化合物の合成に、前駆体モノマー以外の他のモノマーを使用する場合、共重合可能な他のモノマーの割合は、前駆体モノマーが好ましい割合で使用されている限り、どのような割合でも使用することができる。このような共重合可能な他のモノマーは、1種類のみを用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

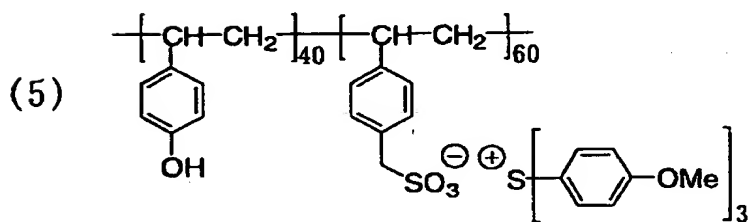
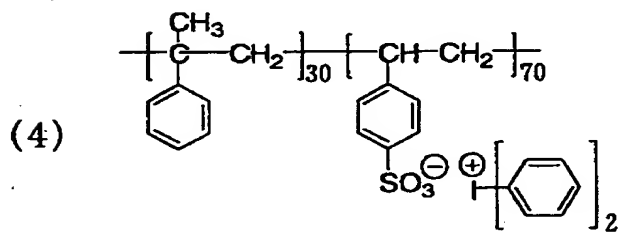
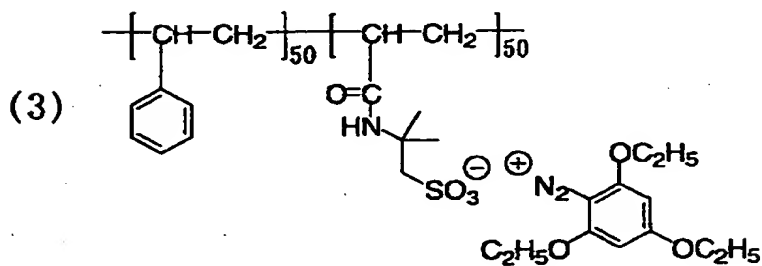
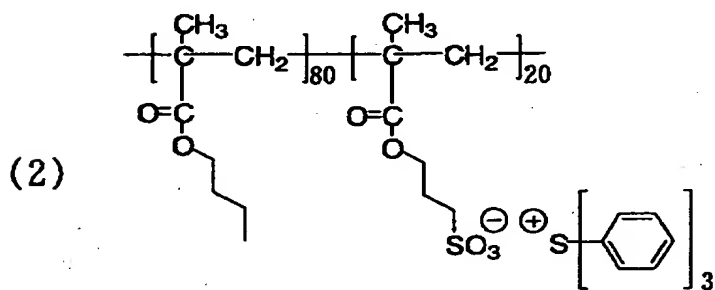
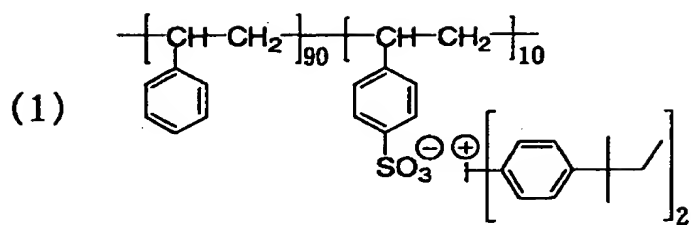
【0133】

前記一般式(1)又は(2)で表される官能基を有する極性変換高分子化合物は、前述のような前駆体モノマーの単独重合体、2種類以上の前駆体モノマーの共重合体、又は前駆体モノマーと他のモノマーの共重合体を、必要に応じて適当な溶媒中にて、酸触媒又は塩基触媒の存在下加熱した後、前述のようなヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアソニウム塩へと導くことによって得ることができる。

以下に一般式(1)又は(2)で表される官能基を有する極性変換高分子化合物の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0134】

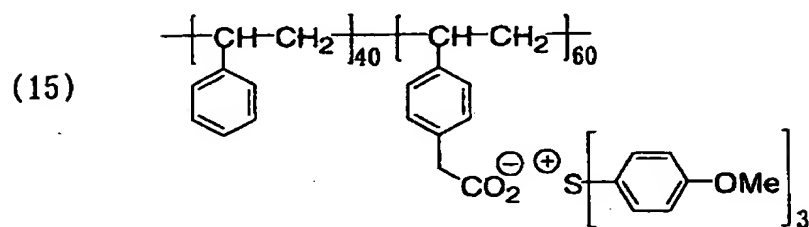
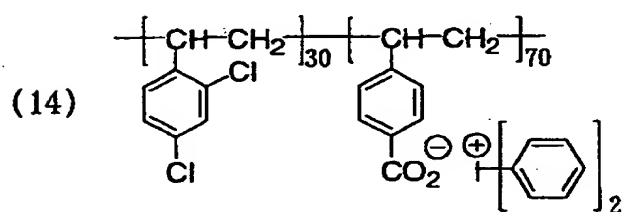
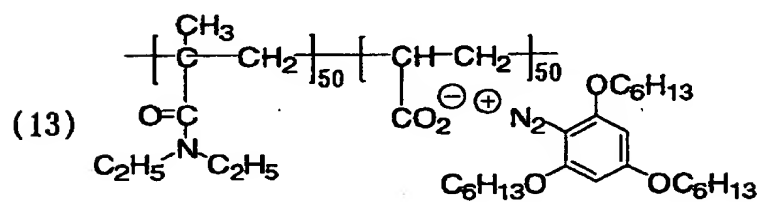
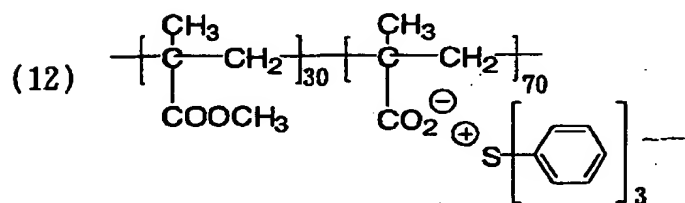
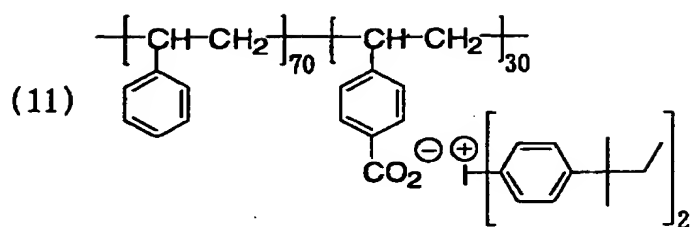
【化 4 2】



【0135】

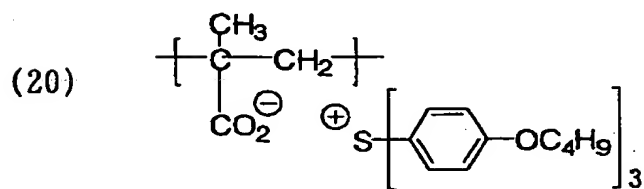
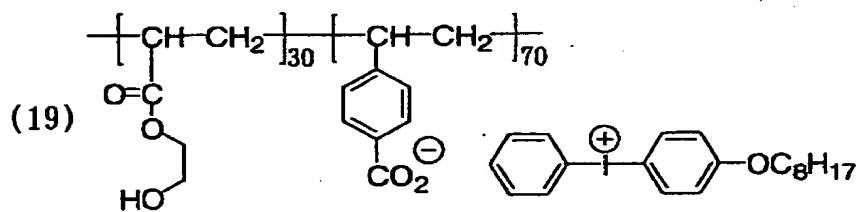
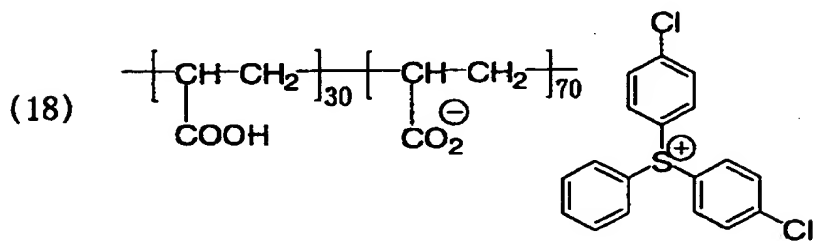
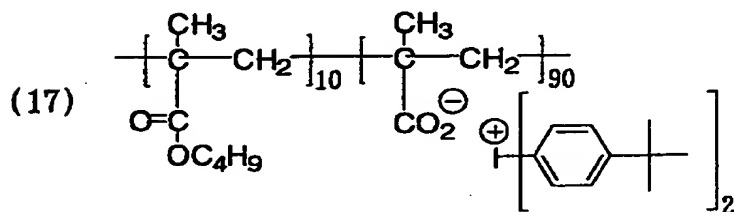
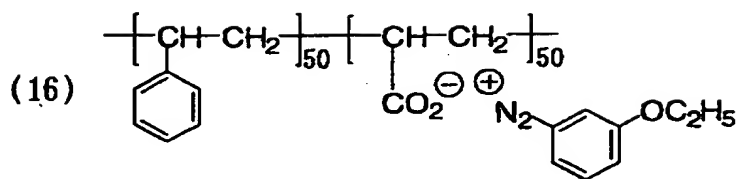


【化 4 4】



【0137】

【化 4 5】



【 0 1 3 8 】

また、本発明の平版印刷版用原版で使用される極性変換高分子化合物のGPCで測定した重量平均分子量は、好ましくは2000以上であり、更に好ましくは500

～30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは800以上であり、更に好ましくは1000～25万の範囲である。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1～10の範囲である。

これらの極性変換高分子化合物は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでも良いが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0139】

本発明で使用される極性変換高分子化合物を合成する際に使用される溶媒としては、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸メチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で或いは2種以上混合して用いることができる。

【0140】

本発明に使用される極性変換高分子化合物を合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物が使用できる。

【0141】

上記のような極性変換高分子化合物が画像形成層に含まれる場合、1種のみのも極性変換高分子化合物単独でも、2種以上の極性変換高分子化合物を混合して用いても良い。

画像形成層に含まれる極性変換高分子化合物の割合は、40重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましい。添加量が40重量%未満の場合は、画像強度が弱くなり、耐刷性が低下する。

【0142】

次に、本発明の画像形成層に用いられる熱により親水性に変化する疎水性高分子化合物として、上記ポジ型極性変換高分子化合物と同様に好ましく用いること

ができるアルカリ水溶液可溶性樹脂について説明する。

【0143】

〔アルカリ水溶液可溶性樹脂〕

本発明に使用されるアルカリ水溶液可溶性高分子化合物（b）とは、高分子化合物の主鎖又は側鎖に、以下のような酸基構造を有するものを指す。

フェノール性水酸基（ $-Ar-OH$ ）、カルボン酸基（ $-CO_2H$ ）、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）、リン酸基（ $-OPO_3H$ ）、スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ ）、置換スルホンアミド系酸基（活性イミド基）（ $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NH-SO_2R$ 、 $-CONH-SO_2R$ ）。

ここで、 Ar は置換基を有していてもよい2価のアリール基を表し、 R は置換基を有していてもよい炭化水素基を有する。

なかでも、好ましい酸基として、（b-1）フェノール性水酸基、（b-2）スルホンアミド基、（b-3）活性イミド基が挙げられ、特に（b-1）フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂（以下、「フェノール性水酸基を有する樹脂」という。）が最も好ましく用いることができる。

【0144】

（b-1）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体（以下、「フェノールホルムアルデヒド樹脂」という。）、 m -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（以下、「 m -クレゾールホルムアルデヒド樹脂」という。）、 p -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 m -/ p -混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール（ m -、 p -、または m -/ p -混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、および、ピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。あるいは、フェノール基を側鎖に有するモノマーを共重合させた共重合体を用いることもできる。用いるフェノール基を有するモノマーとしては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0145】

具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)、メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

【0146】

高分子の重量平均分子量は $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの樹脂を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

これらのフェノール性水酸基を有する樹脂は、重量平均分子量が500～20000で数平均分子量が200～10000のものが好ましい。

【0147】

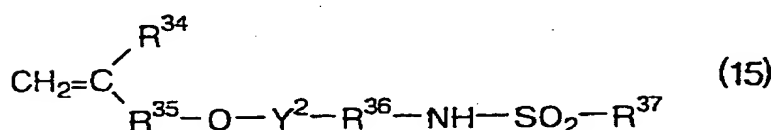
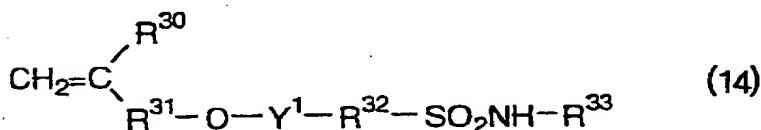
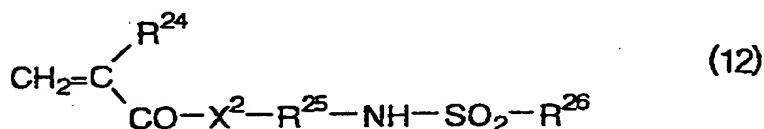
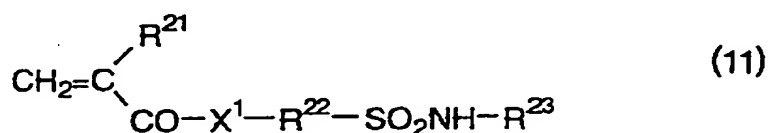
(b-2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-2)スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを

共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基 $\text{-NH-SO}_2\text{-}$ と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

このような化合物としては、例えば、下記一般式(11)～(15)で示される化合物が挙げられる。

【0148】

【化 4 6】



【0149】

式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^{27}-$ を示す。 R^{21} 、 R^{24} はそれぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{22} 、 R^{26} 、 R^{29} 、 R^{32} 、 R^{36} はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^{23} 、 R^{27} 、 R^{33} は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 R^{26} 、 R^{27} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。 R^{28} 、 R^{30} 、 R^{34} は水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{31} 、 R

³⁵はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ単結合または-CO-を表す。

【0150】

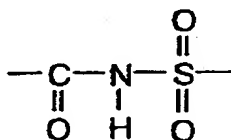
具体的には、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0151】

(b-3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(b-3) 活性イミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、下記の式で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

【0152】

【化47】



【0153】

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0154】

本発明に用い得るアルカリ水可溶性共重合体は、前記(b-1)から(b-3)の酸性基を含むモノマーは、1種類である必要はなく、同一の酸性基を有するモノマーを2種以上、または、異なる酸性基を有するモノマーを2種以上共重合させたものも用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0155】

前記共重合体は、共重合させる (b-1) から (b-3) の酸性基を有するモノマーを共重合成分として10モル%以上含んでいることが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、フェノール性水酸基を有する樹脂との相互作用が不十分となり共重合成分を用いる場合の利点である現像ラチチュードの向上効果が不十分となる。

【0156】

また、この共重合体には、前記 (b-1) から (b-3) の酸性基を含むモノマー以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。

共重合体成分として用いるモノマーの例としては、下記 (1) ~ (12) に挙げるモノマーを用いることができる。

【0157】

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0158】

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシル

アクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【 0 1 5 9 】

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【 0 1 6 0 】

本発明においてアルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に係わらず、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが膜強度の点で好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000~300000、数平均分子量が800~250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。

【 0 1 6 1 】

前記共重合体において、(b-1)～(b-3)の酸性基を有するモノマーと、他のモノマーとの配合重量比が、現像ラチチュードの点から50:50から5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60から10:90の範囲にあるものがより好ましい。

【0162】

これらアルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、画像形成層の全固形分中、30～99重量%、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性の高分子化合物の添加量が30重量%未満であると画像形成層の耐久性が悪化し、また、99重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0163】

〔固体粒子〕

本発明の画像形成層には、光熱変換剤の他に固体粒子を添加しても良い。固体粒子は、画像形成層の除去性を上げると共に、熱伝導率分布を変化させて画像形成層で発生した熱を効率よく利用できる粒子が好ましい。かかる固体粒子としては、無機粒子、有機粒子、及び金属粒子が挙げられる。

無機粒子としては、例えば酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化鉄、ジルコニア等の金属酸化物；無水ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム及び含水ケイ酸アルミニウム等それ自体は可視域に吸収を持たないホワイトカーボンとも呼ばれている珪素含有酸化物；クレー、タルク、カオリン、ふっ石等の粘土鉱物粒子等が使用できる。

また、金属粒子としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、銀、鉄等が使用できる。無機粒子又は金属粒子は10mm以下、好ましくは0.01～10mm、さらに好ましくは0.1～5mmの平均粒径を有する。

【0164】

無機粒子又は金属粒子の平均粒径が0.01mmを下回ると、画像形成層の除去性、熱伝導率分布変化は、効果が見られるほど改良されない。10mmを上回ると、印刷物の解像度が悪くなったり、支持体との接着性が極端に悪くなって画像部の強度が低下する。

無機粒子又は金属粒子は、他の成分が好ましい含有量で使用されている限り、どのような含有量でも使用することができるが、含有する場合は画像形成層の全固形分に対し2～90重量%が好ましく、5～80重量%がより好ましい。粒子の含有量が2重量%を下回ると、画像形成層の除去性、熱伝導率分布変化は、効果が見られるほど改良されない。また、90重量%を上回ると、印刷物の解像度が悪くなったり、支持体との接着性が極端に悪くなって画像部の強度が低下することがある。

【0165】

粒状物として無機粒子又は金属粒子以外に有機粒子も使用できる。有機粒子は画像形成層の除去性を挙げると共に、熱伝導率分布を変化させて画像形成層で発生した熱を効率よく利用できるものであれば特に限定はしないが粒状物の有機粒子としては樹脂粒子が使用できる。使用の際に次の注意を払うことが必要である。樹脂粒子を分散させる際に溶剤を用いるときはその溶剤に溶解しない樹脂粒子を選択するか、樹脂粒子を溶解しない溶剤を選択する必要がある。また、樹脂粒子を熱可塑性ポリマーと熱により分散させる際には樹脂粒子が分散させるときの熱により溶融したり、変形したり、分解しないような物を選択する必要がある。

【0166】

これらの注意点を軽減する物として、架橋された樹脂粒子を好ましく使用することができる。有機粒子は0.01～10mm、好ましくは0.05～10mm、さらに好ましくは0.1～5mmの平均粒径を有する。有機粒子の平均粒径が0.01mmを下回ると、画像形成層の除去性、熱伝導率分布変化は、効果が見られるほど改良されない。10mmを上回ると、印刷物の解像度が悪くなったり、支持体との接着性が極端に悪くなって画像部の強度が低下する。

有機粒子は、他の成分が好ましい含有量で使用されている限り、どのような含有量でも使用することができるが、含有する場合は2～90重量%が好ましく、5～80重量%がより好ましい。粒子の含有量が2重量%を下回ると、画像形成層の除去性、熱伝導率分布変化は、効果が見られるほど改良されない。また、90重量%を上回ると、印刷物の解像度が悪くなったり、支持体との接着性が極端に悪くなって画像部の強度が低下することもある。

【0167】

有機粒子としては、ポリスチレン粒子（粒径4～10mm）、シリコーン樹脂粒子（粒径2～4mm）等が挙げられる。架橋された樹脂粒子としては、例えば、2種以上のエチレン性不飽和モノマーから成るマイクロゲル（粒径0.01～1mm）、スチレンとジビニルベンゼンとから成る架橋樹脂粒子（粒径4～10mm）メチルメタクリレートとジエチレングリコールジメタクリレートとからなる架橋樹脂粒子（粒径4～10mm）等、つまりアクリル樹脂のマイクロゲル、架橋ポリスチレン及び架橋メチルメタクリレート等が挙げられる。これらは乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、シード乳化重合法、分散重合法、懸濁重合法等の一般的な方法で調製される。

【0168】

また、溶液から無機粒子を調製することも可能である。例えば、エタノールなどの溶剤中に金属低級アルコキシドを加え、水及び酸もしくはアルカリの存在下により、該金属を含む無機粒子が得られる。できた無機粒子溶液を溶剤可溶の熱可塑性ポリマー溶液に加えて無機粒子分散溶液を作ることができる。或いは金属低級アルコキシドをさきに熱可塑性ポリマー溶液に加えてから水及び酸もしくはアルカリを添加し、該金属を含む無機粒子を得ることも可能である。

熱可塑性ポリマーの前駆体溶液に金属低級アルコキシドを添加して無機粒子を作成する場合はポリマー前駆体を熱により熱可塑性ポリマーにするときにポリマーと無機の複合体のものが得られる。金属低級アルコキシドとしてはテトラエトキシシラン、テトラエトキシチタン等が使用できる。

【0169】

その他の成分としては、例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。

具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C. I. 42555）、メチルバイオレット（C. I. 42535）、エチ

ルバイオレット、ローダミンB (C. I. 1 4 5 1 7 0 B)、マラカイトグリーン (C. I. 4 2 0 0 0)、メチレンブルー (C. I. 5 2 0 1 5) 等、あるいは特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。

なお、添加量は、本発明の平版印刷用原版の画像形成層全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

【0170】

〔界面活性剤〕

本発明の平版印刷版用原版の画像形成層中には、印刷条件に対する安定性を上げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像形成層全固形物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0171】

〔その他構成成分〕

本発明に使用される画像形成層には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等は熱分解性物質として作用するので、このような物質を添加すると、画像部の現像液への溶解阻止性を向上させることができるので好ましい。

【0172】

オニウム塩としてはジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。本発明において用いられるオニウム塩として好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*、18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)、または、特開平5-158230号公報に記載のジアソニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、または特開平3-140140号公報に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、または同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号公報、または特開平2-296514号公報に記載のヨードニウム塩、

【0173】

J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*、43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci.*、*Polymer Chem. Ed.*、22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*、14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5)、1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci.*、*Polymer Chem. Ed.*、17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,

760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 93804, 626号、同3, 604, 580号、または同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、

【0174】

J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6)、1307 (1977)、またはJ. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chemich., 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc, Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0175】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0176】

オニウム塩の添加剤の添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。本発明において添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0177】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサ

ヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4', 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0178】

更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の画像形成層中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0179】

さらに、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物及び本発明者らが先に出願した特開平11-1608609号公報に記載の溶解抑制増強架橋剤等を目的に応じて適宜添加することができる。

【0180】

本発明の平版印刷版用原版の画像形成層には、必要に応じて塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0181】

本発明に使用される画像形成層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0182】

本発明の平版印刷版用原版の画像形成層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、テトラヒドロフラン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸メチル、ジメチルスルホキシド、水、スルホラン、 γ -ブ

チロラクトン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。塗布液を調製する場合、溶媒中の上記画像形成層構成成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【 0 1 8 3 】

塗布する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

本発明の平版印刷版用原版の画像形成層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層全固形物分に対し、0.01～1重量%であり、更に好ましくは0.05～0.5重量%である。

塗布、乾燥後に得られる画像形成層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的な平版印刷版用原版についていえば、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、 $0.2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 1 8 4 】

〔支持体〕

本発明の画像形成層を塗布すべき平版印刷版用原版に使用される支持体（基板）は、寸法安定性の良好な板状物であり、これまで印刷版の支持体として使用された公知のものはいずれも好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、例えば、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅等のような金属の板、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合

金としては種々のものが使用でき、例えば、ケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの合金組成物には、いくらかの鉄及びチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物を含むことが容認される。

【 0 1 8 5 】

支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば、平版印刷版用原版を作製する場合には、支持体の表面に、画像形成層を塗布するに先立って親水化処理が施される。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第 2, 7 1 4, 0 6 6 号公報に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第 3, 1 8 1, 4 6 1 号公報に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは蔞酸、スルファミン酸等の有機酸又はこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【 0 1 8 6 】

表面処理としては、米国特許第 3, 6 5 8, 6 6 2 号公報に記載されているようなシリケート電着も有効である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる画像形成層との有害な反応を防ぐ為や、該層との密着性を向上させるために施されるものである。

アルミニウム板を砂目立てにより粗面化するに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去するため、あるいは清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面に前処理を施してもよい。通常、圧延油等の除去には、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。また、清浄な面の表出のためには水酸化ナト

リウム、水酸化カリウム等のアルカリエッチング剤を用いる方法が広く行われている。

【 0 1 8 7 】

砂目立て方法としては、機械的、化学的及び電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法等があり、化学的方法としては、特開昭 5 4 - 3 1 1 8 7 号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸又はこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法のうち、特に特開昭 5 5 - 1 3 7 9 9 3 号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法が、画像形成層の支持体への接着力が強いので好ましい。

上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ（ R_a ）が $0.3 \sim 1.0 \mu m$ となるような範囲で施されることが好ましい。

このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗及び化学的にエッチングされる。

【 0 1 8 8 】

エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属、例えば、亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するため好ましくない。

これらのエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間 1 分あたり $0.3 \sim 40 g/m^2$ になるように行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであ

ても差支えない、

【0189】

エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲となるように処理されることが好ましい。

上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、りん酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。

エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、蔞酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流又は交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

【0190】

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が $1 \sim 80$ 重量%、液温 $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $0.5 \sim 60$ アンペア/ dm^2 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $30 \text{ 秒} \sim 50 \text{ 分}$ の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1, 412, 768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3, 511, 661号公報に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

上記のように粗面化され、更に陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2, 714, 066号及び同第3, 181, 461号明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液又は特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウム及び米国特許第4, 153, 461

号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

【0191】

〔その他の層〕

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報に記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が親水性に優れており特に好ましい。

【0192】

〔製版方法〕

次に、本発明の平版印刷版用原版からの平版印刷版の製版方法について説明する。この平版印刷版用原版は、例えば、熱記録ヘッド等により直接画像様に感熱記録を施されたり、光によって画像様に露光されることで記録を施されたりする。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線等がある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー、固体レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。

本発明においては、波長760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0193】

本発明の平版印刷版用原版は、上述の手法により画像記録された後、現像液により現像後、更に必要であればガム引きやバーニング処理等を行った後、印刷機に版を装着し印刷を行うこともできる。また、本発明の平版印刷版用原版は、画

像記録後直ちに（現像工程を経ずに）印刷機に版を装着し印刷を行うこともできる。この場合は、湿し水等により、加熱部或いは露光部が膨潤し、印刷初期に膨潤部が除去され、平版印刷版が形成される。即ち、本発明の平版印刷版用原版を使用する製版方法では、特に現像処理やその他の処理を経ることなく平版印刷版を製版し得る。

【 0 1 9 4 】

また、近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 1 9 5 】

画像を記録した本発明の平版印刷版用原版を、上述のような自動現像機を用いて現像する場合には、従来のようなアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に用いても良いが、より環境安全性が高く、取り扱いが容易な水や炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、有機カルボン酸塩などの弱塩基を含有した水溶液を用いることができる。また、現像液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【 0 1 9 6 】

更に現像液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン

酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。画像形成層を有する本発明の平版印刷版用原版に画像形成を行い印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0197】

本発明の平版印刷版用原版は、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布した後、オフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0198】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔平版印刷版用原版（1）の作製〕

厚さ0.30mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に2%硝酸に20秒間浸漬して水洗した。このときの砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。

更に上記の処理済みのアルミニウム板に、下記のように調製した溶液〔1〕を

回転数：150rpmで回転塗布し、80℃で3分間乾燥して平版印刷版用原版〔1〕を得た。乾燥後の重量は1.0g/m²であった。

〔0199〕

（溶液〔1〕）

・ポジ型極性変換高分子化合物（1）（下記構造）	1.00g
・赤外線吸収剤（1）（下記構造）	0.15g
・メチルエチルケトン	10g
・メタノール	5g
・1-メトキシ-2-プロパノール	5g

〔0200〕

〔平版印刷版用原版（2）の作製〕

溶液〔1〕の代わりに、下記の溶液〔2〕を用いた以外は、平版印刷版用原版（1）と同様の手法により平版印刷版用原版（2）を作製した。なお、固形分塗布量は1.1g/m²であった。

〔0201〕

（溶液〔2〕）

・ポジ型極性変換高分子化合物（2）（下記構造）	1.00g
・赤外線吸収剤（1）	0.15g
・メチルエチルケトン	10g
・メタノール	5g
・1-メトキシ-2-プロパノール	5g

〔0202〕

〔平版印刷版用原版（3）の作製〕

溶液〔1〕の代わりに、下記の溶液〔3〕を用いた以外は、平版印刷版用原版（1）と同様の手法により平版印刷版用原版（3）を作製した。なお、固形分塗布量は1.2g/m²であった。

〔0203〕

（溶液〔3〕）

・ポジ型極性変換高分子化合物（3）（下記構造）	1.00g
-------------------------	-------

- ・ 赤外線吸収剤 (1) 0. 1 5 g
- ・ メタノール 1 5 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 5. 0 g

【 0 2 0 4 】

[平版印刷版用原版 (4) の作製]

溶液 [1] の代わりに、下記の溶液 [4] を用いた以外は、平版印刷版用原版 (1) と同様の手法により平版印刷版用原版 (4) を作製した。なお、固形分塗布量は $1. 3 \text{ g/m}^2$ であった。

【 0 2 0 5 】

(溶液 [4])

- ・ ポジ型極性変換高分子化合物 (4) (下記構造) 1. 0 0 g
- ・ 赤外線吸収剤 (1) 0. 1 5 g
- ・ ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを
1-ナフタレン-スルホン酸にした染料 0. 0 2 g
- ・ メタノール 1 5 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 5. 0 g

【 0 2 0 6 】

[平版印刷版用原版 (5) の作製]

溶液 [1] の代わりに、下記の溶液 [5] を用いた以外は、平版印刷版用原版 (1) と同様の手法により平版印刷版用原版 (5) を作製した。なお、固形分塗布量は $1. 0 \text{ g/m}^2$ であった。

【 0 2 0 7 】

(溶液 [5])

- ・ m,p-クレゾールノボラック 1. 0 0 g
(m/p比: 6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)
- * アルカリ水溶液可溶性樹脂
- ・ 赤外線吸収剤 (2) (下記構造) 0. 2 g
- ・ ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを
1-ナフタレン-スルホン酸にした染料 0. 0 2 g

- ・フッ素系界面活性剤 0.05 g
メガファック F-177、大日本インキ化学工業（株）製
- ・ γ -ブチロラクトン 3.0 g
- ・メチルエチルケトン 8.0 g
- ・メタノール 3.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 4.0 g

【0208】

〔平版印刷版用原版（6）の作製〕

溶液〔1〕の代わりに、下記の溶液〔6〕を用いた以外は、平版印刷版用原版（1）と同様の手法により平版印刷版用原版（6）を作製した。なお、固形分塗布量は 1.8 g/m^2 であった。

【0209】

（溶液〔6〕）

- ・アルカリ水溶液可溶性樹脂（1） 11.00 g
- ・赤外線吸収剤（2） 0.1 g
- ・ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを
1-ナフタレン1-スルホン酸にした染料 0.02 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.05 g
メガファック F-177、大日本インキ化学工業（株）製
- ・ γ -ブチロラクトン 8.0 g
- ・メチルエチルケトン 8.0 g
- ・メタノール 3.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 4.0 g

【0210】

〔平版印刷版用原版（7）の作製〕

溶液〔1〕の代わりに、下記の溶液〔7〕を用いた以外は、平版印刷版用原版（1）と同様の手法により平版印刷版用原版（7）を作製した。なお、固形分塗布量は 1.1 g/m^2 であった。

【0211】

溶液 [7]

・ ポジ型極性変換高分子化合物 (1)	1. 00 g
・ 赤外線吸収剤 (3) (下記構造)	0. 15 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	10 g
・ アセトニトリル	10 g

【0212】

[平版印刷版用原版 (8) の作製]

溶液 [1] の代わりに、下記の溶液 [8] を用いた以外は、平版印刷版用原版 (1) と同様の手法により平版印刷版用原版 (8) を作製した。なお、固形分塗布量は 1.2 g/m^2 であった。

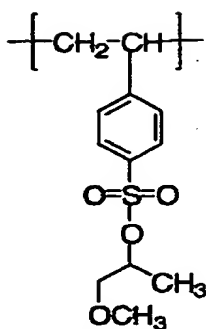
【0213】

(溶液 [8])

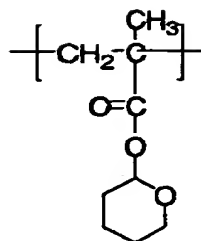
・ ポジ型極性変換高分子化合物 (3)	1. 00 g
・ 赤外線吸収剤 (4) (下記構造)	0. 15 g
・ メタノール	15 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	5. 0 g

【0214】

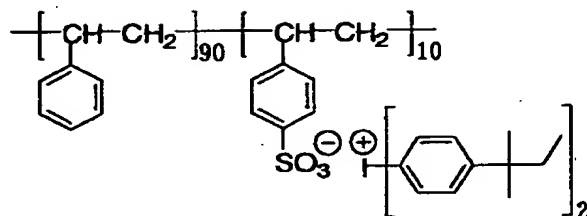
【化 4 8】



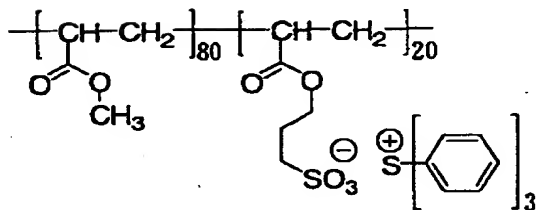
ポジ型極性変換高分子化合物 (1)



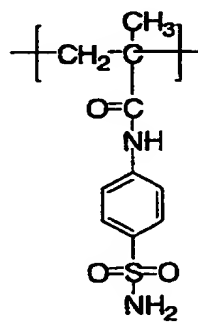
ポジ型極性変換高分子化合物 (2)



ポジ型極性変換高分子化合物 (3)



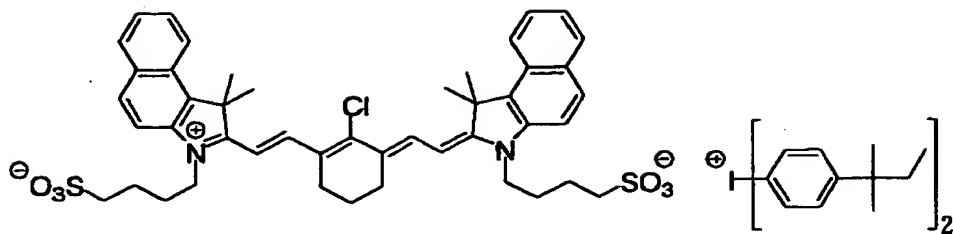
ポジ型極性変換高分子化合物 (4)



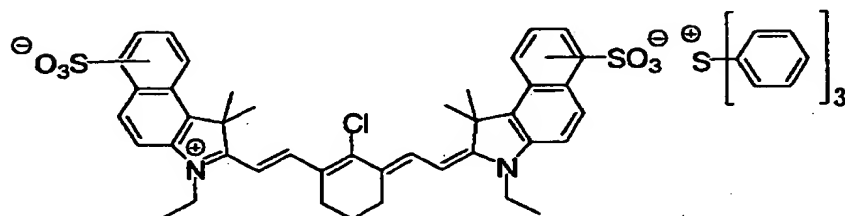
アルカリ水溶液可溶性樹脂 (1)

【0215】

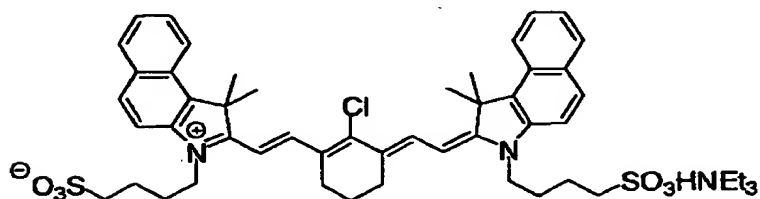
【化 49】



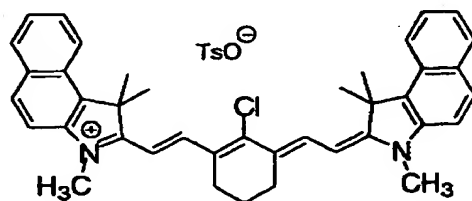
赤外線吸収剤 (1)



赤外線吸収剤 (2)



赤外線吸収剤 (3)



赤外線吸収剤 (4)

【0216】

〔実施例 1、比較例 1〕

得られた平版印刷用原版 (1) と (7) を、波長 830 nm の赤外線を発する I R レーザー (ビーム径: 28 μm) で露光した。露光後、リスロン印刷機にて

Fグロス墨インキと水道水を用いて印刷した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察し、及び良好な印刷物が何枚得られるかどうかを評価した。本発明の赤外線吸収剤（１）を用いた平版印刷版用原版（１）の非画像部には汚れが確認されず、良好な印刷物が５万枚得られた。一方、水溶性の赤外線吸収剤（３）を用いた平版印刷版用原版（７）は、非画像部に汚れは確認されなかったが、良好な印刷物が３万５千枚しか得られなかった。

良好な印刷物に差が生じる原因としては、以下のような理由が考えられる。即ち、平版印刷版用原版（７）の画像部には、水溶性の赤外線吸収剤（３）が含有されているため、印刷時に湿し水によって画像部より溶かし出され、画像部耐性が徐々に劣化してしまう。一方、本発明の平版印刷版用原版（１）の画像部には、疎水性の赤外線吸収剤（１）が含有されているため、印刷時の湿し水により画像部耐性が劣化することがない。

【 0 2 1 7 】

〔実施例 2、比較例 2〕

得られた平版印刷版用原版（３）と（８）を、波長 830 nm の赤外線を発する IR レーザー（ビーム径：28 μ m）で露光した。露光後、リスロン印刷機にて F グロス墨インキと水道水を用いて印刷した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察し、及び良好な印刷物が何枚得られるかどうかを評価した。この場合、何れの平版印刷版用原版においても、非画像部に汚れはなく、良好な印刷物が５万枚得られた。しかしながら、同様に露光した平版印刷用原版（３）と（８）を、リスロン印刷機にてワニス入り紅インクと水道水を用いて印刷したところ、本発明の赤外線吸収剤（１）を用いた平版印刷版用原版（３）の非画像部には汚れが確認されず、良好な印刷物が５万枚得られたのに対し、疎水性の赤外線吸収剤（４）を用いた平版印刷版用原版（８）は、良好な印刷物が５万枚得られたが、非画像部に若干の汚れが認められた。

非画像部の汚れ性に差が生じる原因としては、以下のような理由が考えられる。即ち、平版印刷版用原版（８）の露光部には、疎水性の赤外線吸収剤（４）が含有されているため、大半の赤外線吸収剤は高分子化合物と共に除去されるものの、印刷時に湿し水によって画像部より溶かし出されることがなく、若干の赤外

線吸収剤（４）が残存する。一方、本発明の平版印刷版用原版（２）の露光部では、疎水性の赤外線吸収剤（１）が親水性に変化しているため、印刷時の湿し水により容易に除去されて、非画像部に残存することがない。

【 0 2 1 8 】

〔実施例 3 ～ 6〕

得られた平版印刷版用原版（２）、（４）～（６）を、波長 830 nm の赤外線を発する I R レーザー（ビーム径：28 μ m）で露光した。露光後、平版印刷版用原版（４）は、リスロン印刷機にて通常通り印刷し、それ以外の平版印刷版用原版は、富士写真フイルム（株）製現像液 DP-4、リンス液 FR-3（1:7）を仕込んだ自動現像機（富士写真フイルム（株）製「PS プロセッサー 900VR」）を用いて現像した。その際、DP-4 は 1:6 で希釈したものを使用した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察し、良好な印刷物が何枚得られるかを評価した。結果を表 1 に示す。

また、得られた印刷版のレーザー走査線部を顕微鏡で観察し、得られた線幅を測定することにより感度を見積もった。線幅が照射したビーム径：28 μ m に近いほど感度が高いことを示す。

【 0 2 1 9 】

【表 1】

表 1

	平版印刷版 用原版	汚れ	良好な 印刷物	感度 (μ m)
実施例 3	(2)	無し	40000 枚	2 4
実施例 4	(4)	無し	50000 枚	2 4
実施例 5	(5)	無し	65000 枚	2 5
実施例 6	(6)	無し	60000 枚	2 6

【 0 2 2 0 】

表 1 から明らかなように、本発明に係る各実施例の平版印刷版用原版（１）～（６）は何れも感度が高く、印刷物非画像部には汚れが無く、良好な印刷物枚数（耐刷性）が 40000 枚以上得られ、満足すべき結果を得たが、比較例の平版印刷版用原版（７）、（８）は汚れまたは耐刷性のいずれかにおいて不満足なもので

あった。

【 0 2 2 1 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の平版印刷版用原版は、画像形成層に特定の官能基を有する疎水性赤外線吸収剤を含有し、赤外線レーザーにより、親水性に変化する疎水性高分子化合物を含有させることによって、高感度であり、耐刷性があり、かつ残色、汚れのない印刷物を与えることが可能である。特に赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザー等を用いて記録することにより、デジタルデータから直接製版可能な平版印刷版用原版を提供することができる。

また、水又は弱アルカリ水溶液現像可能な、或いは画像書き込み後、湿式現像処理や擦り等の特別な処理を必要としない、極めて簡便な実用性を有する平版印刷版用原版提供することができるという効果を奏する。

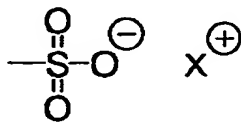
【書類名】 要約書

【要約】

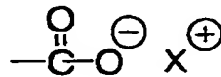
【課題】 赤外線レーザにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能である平版印刷版用原版を提供する。さらに、本発明の目的は、感度が高く、かつ汚れの生じない平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 表面親水性の支持体上に、一般式（１）で表される官能基及び一般式（２）で表される官能基の少なくともいずれかを有する疎水性赤外線吸収剤を含有する画像形成層を有することを特徴とする。

【化１】



(1)



(2)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社